



Paulo Ricardo Rosa
Marcelo da Glória

Armazenamento de hidrogénio num aparelho
Sievert com controlo térmico



**Paulo Ricardo Rosa
Marcelo da Glória**

**Armazenamento de hidrogénio num aparelho
Sievert com controlo térmico**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro com vista à obtenção do grau de mestre em engenharia mecânica. A orientação científica coube à responsabilidade do Doutor Duncan Paul Fagg, actualmente a exercer o cargo de investigador auxiliar na divisão de investigação em nanotecnologia (NRD) pertencente ao centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) do departamento de engenharia mecânica da universidade de Aveiro. Como Co-orientador o Doutor José António Pérez de la Torre; Investigador no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

Quero dedicar esta dissertação a todos aqueles que me deram o seu apoio, ao longo da vida ou pontualmente, e que moldaram a pessoa que sou hoje. Aprendi que a personalidade e o intelecto são como o barro fresco, sempre em mutação consoante a pressão exercida pelas mãos da vida.

Aos meus verdadeiros amigos.

À minha namorada, Liliana Sargaço, pela sua infindável paciência.

Às pessoas mais importantes na minha vida, os meus pais. Que sempre me apoiaram incondicionalmente, mesmo quando sabiam que não fazia as melhores escolhas. Foram sempre presentes e souberam-me deixar descobrir o "Mundo" e a "Vida" sem qualquer tipo de imposição. Ao meu maninho "pequenino", por ser um companheiro na vida e que apesar da diferença de idade sempre me ter querido acompanhar em tudo e dar o seu apoio. Merecem mais do que um parágrafo e espero retribuir-vos isso no futuro.

Todos vós fosteis os "oleiros" do que sou hoje. Muito Obrigado.

O júri / The jury

Presidente / President

**Professora Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira
Correia**

Professora Auxiliar na Universidade de Aveiro

Vogais /

Examiners Committee

Professor Doutor João Manuel de Sá Campos Gil

Professor Associado com Agregação, Universidade de
Coimbra – Faculdade de Ciências e Tecnologia
(Arguente Principal)

Doutor Duncan Paul Fagg

Professor Auxiliar Convidado, Universidade de Aveiro -
Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA)
(Orientador)

Doutor José António Pérez de la Torre

Bolseiro de Pós-Doutoramento, Universidade de Aveiro -
Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA)
(Co-Orientador)

Agradecimentos /Acknowledgements

Gostaria de agradecer ao meu orientador, o Doutor Duncan Fagg, que me aceitou sobre a sua alçada e me incentivou sempre. Ao meu co-orientador, o Doutor José António Pérez de la Torre, que foi incansável no seu auxílio e aconselhamento. Ao colega Mestre João Raposo que aceitou partilhar o seu extenso conhecimento e que me colocou próximo dos seus problemas com o aparelho Sievert. Ao meu colega de departamento, o Mestre Paulo Dias, que apenas por altruísmo aceitou rever a minha estrutura de tese e que deu, sem dúvida, um contributo enorme.

Um agradecimento especial ao Mestre João Ramalinho (sem ti não teria começado) pelo incentivo e motivação inicial, assim como por toda a ajuda na compreensão de circuitos. Ao Mestre Rui Paulo por estar sempre disponível para dar uma "mãozinha" e por me ter ensinado os princípios básicos na solda de circuitos. Ao Mestre Leandro Moreira pela sua apresentação do software de simulação térmica e pelas muitas horas de companheirismo em todo o meu percurso académico. Ao Mestre Rui Teixeira pelo seu olhar sabedor e crítico nas minhas simulações em Ansys.

Palavras-chave

Energias renováveis, Hidrogénio, Armazenamento, Hidreto metálico, Cinética, Sievert, Simulação térmica, Absorção.

Resumo

A optimização das condições de armazenagem representa um dos grandes passos em falta para a tecnologia do hidrogénio se tornar um vector energético de utilização intensiva.

O método experimental mais comum de classificar potenciais materiais para armazenamento de hidrogénio é o método volumétrico de Sievert. O aparelho Sievert calcula a quantidade de gás sorvida através da medição da alteração de pressão em condições isotérmicas num volume fixo.

A pretensão deste estudo foi a de expandir as funcionalidades do aparelho Sievert para um vasto leque de temperaturas, permitindo com isto analisar uma gama alargada de potenciais materiais para armazenamento de hidrogénio. O intervalo de temperaturas de teste foi aumentado para valores entre os 77 e os 333K. Para alcançar este objectivo o projecto categorizou potenciais erros que possam surgir de gradientes térmicos entre os pontos da medição de pressão e a câmara de amostra, implementando métodos para a sua correcção. Este projecto resultou na actual capacidade do aparelho Sievert em medir a sorção numa ampla gama de amostras com potencial de armazenamento de hidrogénio, tanto pela fisissorção (temperaturas criogénicas) como pela quimissorção (temperaturas positivas). As amostras utilizadas, carbono activado (CMS4_A) e LaNi₅, pertenciam a cada um dos tipos descritos em cima nomeadas pela ordem respectiva.

Os resultados obtidos para a capacidade de sorção de hidrogénio em ambos os materiais estão em concordância com os valores da literatura, sublinhando assim o sucesso da adaptação do aparelho Sievert.

Keywords

Renewable energy, Hydrogen, Hydrogen Storage, Metal Hydrides, Sievert, Thermal Simulation, Absorption kinetics.

Abstract

Optimized storage conditions are one of the last steps still missing to grant hydrogen the status of a functional energy carrier.

The most common experimental method to categorise potential hydrogen storage materials is the volumetric Sievert model. The Sievert apparatus calculates the quantity of sorbed gas through the measurement of isothermal pressure changes in a fixed volume.

The intent of this study was to extend the functionality of the Sievert apparatus to a wide range of temperatures, to permit analysis of a greater range of potential hydrogen storage materials. The temperature range for testing was extended between 77 and 333 K. To achieve this aim, the project categorised potential errors that may originate from thermal gradients between the point of pressure measurement and the sample chamber and implemented methods for their correction. The result of this project is that the Sievert apparatus is now capable of measuring sorption in a diverse range of potential storage materials, both by physisorption (cryogenic temperatures) and chemisorption (positive temperatures). As examples of each type of storage material, the samples analyzed in this process were those of activated carbon (CMS4_A) and LaNi₅, respectively.

The results obtained for the hydrogen storage capacity of these materials agrees well with literature values, highlighting the successful adaption of the Sievert apparatus.

Índice

Lista de figuras	v
Lista de tabelas	ix
Nomenclatura	xi
Abreviaturas	xi
Fórmulas químicas	xi
Objectivos	1
Introdução	2
1. Revisão bibliográfica	4
1.1. O hidrogénio como vector energético	4
1.1.1. Vantagens	6
1.1.2. Produção	6
1.1.3. Incentivos e metas para o seu armazenamento	7
1.1.4. Métodos de armazenamento	8
1.2. Definições úteis acerca da sorção:	9
1.2.1. Adsorção/absorção	9
1.2.2. Fisissorção e quimissorção	10
1.2.3. Difusão molecular	11
1.2.4. Capacidade e concentração	11
1.3. Hidretos Metálicos	12
1.3.1. Fase alfa e fase beta, solução sólida e hidreto	13
1.3.2. Compostos intermetálicos	17
1.3.3. Formação de hidretos	18
1.3.4. Compostos intermetálicos AB ₅	20
1.4. Histerese	21
1.5. Carbono activado	22
1.5.1. Razões da escolha do carbono como amostra	22
1.5.2. Alguns factos sobre a sorção em carbono	23
1.5.3. Caracterização física do carbono da amostra	24
1.5.4. Definição de superfície interna e externa	24
1.5.5. Tipos de curvas de fisissorção	24

1.6.	Técnicas de quantificação da sorção	25
1.6.1.	Método gravimétrico	26
1.6.2.	Método Volumétrico	27
1.7.	Tipos de medição	27
1.7.1.	Cinética	28
1.7.2.	PCT (Pressão – Composição – Temperatura)	29
1.8.	Considerações experimentais	30
1.8.1.	Precisão e exactidão	30
1.8.2.	Controlo de temperatura	31
1.8.3.	Medição da temperatura da amostra	31
1.8.4.	Efeitos térmicos da amostra	32
1.8.5.	Estado de equilíbrio	32
1.8.6.	Tamanho da amostra	33
1.8.7.	Controlo de pressão	33
1.8.8.	Activação da amostra (hidreto)	34
1.8.9.	Pureza do gás	34
1.8.10.	Fugas	35
1.8.11.	Calibração	36
1.9.	Equações e métodos de cálculo utilizados	36
1.9.1.	Equação de van der Waals	36
1.9.2.	Equação de estado para o LaNi ₅	37
1.9.3.	Equação de estado para o carbono	39
1.10.	Medição do volume da amostra	40
1.11.	Rácio do volume do sistema em relação à amostra	40
1.12.	Limitações técnicas da experiência	41
2.	Projecto	42
2.1.	Circuito do gás e suas secções	42
2.1.1.	Secção 1	43
2.1.2.	Secção 2	43
2.1.3.	Secção 3	43
2.2.	Circuito electrónico para monitorização dos termopares	43
2.2.1.	Analógico e digital	44
2.2.2.	Termopares	44
2.2.3.	Compensador de junta fria	46
2.2.4.	Buffer não inversor (Philips HEF4050BP)	47
2.2.5.	Condensador	47
2.2.6.	O microcontrolador. Porquê Arduino?	48
2.2.7.	Circuito eléctrico de controlo da bomba de vácuo	50
2.2.8.	MOC3041	50
2.2.9.	BTA16	51
2.2.10.	Software desenvolvido	52
2.2.11.	Método de funcionamento para o LaNi ₅	53
2.2.12.	Método de funcionamento para o carbono activado	55

3.	Contabilização do gradiente térmico	57
3.1.	Método de Wolverton [33]	57
3.2.	Modelação	59
3.3.	Simulação numérica	59
3.4.	Análise da simulação térmica	61
3.4.1.	Tubo de alimentação, temperaturas positivas	61
3.4.2.	Porta-amostras e tubo de alimentação	62
3.4.3.	Porta-amostras e frasco térmico, ensaio a 77 Kelvins	63
3.4.4.	Tubo de alimentação, temperaturas criogénicas	65
3.5.	Conclusões sobre a simulação térmica	65
4.	Resultados obtidos	66
4.1.	Detecção de uma fuga	66
4.2.	Calibração dos termopares	68
4.3.	Procedimentos relativos aos ensaios de LaNi ₅	69
4.3.1.	Recalibração da secção 3	69
4.3.2.	Determinação do volume da amostra	69
4.3.3.	Contabilização do gradiente térmico	70
4.3.4.	Análise à absorção	71
4.4.	Procedimentos relativos à sorção em carbono	75
4.4.1.	Recalibração do volume da secção 3	75
4.4.2.	Contabilização do gradiente térmico para o novo circuito de gás	76
4.4.3.	Determinação do volume da amostra	77
4.4.4.	Fisissorção à temperatura ambiente (293K)	77
4.4.5.	Fisissorção a temperatura criogénica (77 K)	78
5.	Conclusões	83
6.	Trabalhos futuros	84
7.	Referências	86
8.	Anexos	93

Lista de figuras

Figura 1 – Espectro energético no ano de 2009 [5].-----	4
Figura 2 - Ciclo de vida do hidrogénio [9].-----	6
Figura 3 – Estimativa para o custo de produção de uma pilha de hidrogénio [10].-----	7
Figura 4 - a) Esquema da quimissorção do H ₂ b) Gráfico das distâncias moleculares entre H e a malha [15]. -----	10
Figura 5 - Classificação dos hidretos metálicos [17].-----	12
Figura 6 - Representação de átomos substitucionais e intersticiais [19]. -----	14
Figura 7 - Curva PCT com grafismo exemplificativo das três fases: Fase I – Solução sólida de hidrogénio; Fase II – Coexistência da solução sólida com a formação de hidretos; Fase III – Existência de apenas hidretos metálicos [20].-----	14
Figura 8 - Arranjo típico do sistema cristalino dos hidretos [21]. -----	15
Figura 9 - Molécula de LaNi ₅ em quatro vistas diferentes [22].-----	15
Figura 10 - Estrutura cristalina da molécula de LaNi ₅ H ₆ [23].-----	16
Figura 11 - Representação esquemática de uma molécula de LaNi ₅ H ₆ : átomos de La (verde), Ni (cinzento maior diâmetro) e H (menor diâmetro) [24].-----	16
Figura 12 – Gráfico com imagens exemplificativas do nível de saturação dos interstícios da malha metálica [16].-----	18
Figura 13 – As 6 fases distintas da absorção do hidrogénio pela malha metálica [25]. ----	19
Figura 14 - Gáfico de Van't Hoff com propriedades termodinâmicas de vários materiais da família AB ₅ [15].-----	20

Figura 15 – Representação PCT do fenómeno de histerese [20].	21
Figura 16 – Isotérmicas para a fisissorção [30].	25
Figura 17 – Representação gráfica da precisão e exactidão:	
a) boa precisão e boa exactidão b) má precisão e boa exactidão	
c) boa precisão e má exactidão d) má precisão e má exactidão [16].	30
Figura 18 – Variação do factor de compressibilidade para cada isotérmica [45].	38
Figura 19 – Circuito de gás, válvulas (V), manómetros (M), câmara de referência (RC), câmara de amostra (SC) e câmara de admissão(AC) [7].	42
Figura 20 – Esquema do interior de um termopar [49].	44
Figura 21 – Coeficientes de Seebeck de termopares tipo T, J e K [50].	45
Figura 22 – Esquemática de um termopar acoplado ao compensador de junta fria (à direita) [51].	46
Figura 23 – Vista de topo de um Arduino Uno [53].	48
Figura 24 – Caixa com circuito de comunicação entre Pc e termopares.	49
Figura 25 – Caixa com circuito eléctrico para accionar a bomba de vácuo.	50
Figura 26 - a) Vista geral de um MOC3041 b) esquema do interior do MOC3041 [54].	51
Figura 27 - a) Desenho de um TRIAC	
b) Representação esquemática do interior de um TRIAC [55].	51
Figura 28 - Interface gráfico do programa em Labview.	52
Figura 29 – Representação esquemática dos volumes constituintes da secção 3 e respectivas nomenclaturas [33].	57
Figura 30 – Modelação do porta-amostras no Software Catia.	59
Figura 31 – Exemplo de simulação com o software da Ansys [57].	60

Figura 32 – Simulação térmica do tubo com função de acoplar ao porta-amostras.-----	62
Figura 33 – Simulação térmica do tubo acoplado ao porta-amostras -----	63
Figura 34 – Simulação térmica do ensaio com azoto líquido.-----	64
Figura 35 – Frasco térmico e porta-amostras.-----	64
Figura 36 – Simulação térmica do tubo de alimentação do porta-amostras durante a sorção em carbono.-----	65
Figura 37 – Circuito do gás com foco num ponto de fuga.-----	66
Figura 38 – Zonas propícias a fugas no lado esquerdo. Lado direito: novas tubagens. ----	67
Figura 39 – Curva de calibração do termopar tipo T. -----	68
Figura 40 – Representação gráfica da não linearidade entre pressão e temperatura. -----	70
Figura 41 – Ensaio de absorção à amostra de LaNi5 a 12,5 Bar. -----	72
Figura 42 – Gráfico da absorção de Hidrogénio a temperatura ambiente. -----	72
Figura 43 – Curvas de concentração calculadas pelos diferentes métodos.-----	73
Figura 44 – Etapa de produção da rosca de ligação entre o termopar tipo T ao porta-amostras.-----	75
Figura 45 – Vista geral do termopar e do método de inserção na câmara de amostra. ---	76
Figura 46 – Variação da curva de pressão com o gradiente térmico. -----	77
Figura 47 – Cinética da sorção em amostra de carbono (2 Bar e temperatura ambiente).78	
Figura 48 – Ensaio à sorção em carbono activado (77K e 30 Bar).-----	79
Figura 49 – Ensaio à sorção em carbono (30 bar, 77K) primeiros 3000 segundos.-----	80
Figura 50 – Curva de pressão concentração (carbono). Comparação com os valores de 1 a 13 de Zlotea [29].-----	81

Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedades do hidrogénio [7]-----	5
Tabela 2 - Metas do DoE para sistemas de armazenamento de hidrogénio em veículos ligeiros [10].-----	7
Tabela 3 - Vista qualitativa dos atributos dos hidretos metálicos [16].-----	17
Tabela 4 – Coeficientes da fórmula de Hemmes [46].-----	39
Tabela 5 - Valores utilizados para o ensaio de LaNi ₅ . -----	70
Tabela 6 - Resultados dos ensaios de absorção a 60 °C (amostra de LaNi ₅). -----	74

Nomenclatura

Abreviaturas

Å	Angstrom
AC	<i>Admission Chamber</i> – Câmara de admissão
DoE	Departamento de Energia dos Estados Unidos
H/M	Rácio entre hidrogénio e metal
MSC	<i>Molecular Sieving Carbon</i> – Carbono para peneiramento molecular
MToe	<i>Million Tons oil equivalent</i> – Milhão de toneladas equivalentes de petróleo
PCT	Curva isotérmica de pressão – concentração
RC	<i>Reference Chamber</i> – Câmara de referência
SC	<i>Sample Chamber</i> – Câmara de amostra
u	Unidade de massa atómica
wt%	<i>Weight percentage</i> – fracção mássica.

Fórmulas químicas

Cl	Cloro
Co	Cobalto
La	Lantânio
He	Hélio
Na	Sódio
Ni	Níquel
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Sm	Samário
Ti	Titânio.

Objectivos

Estudo da tecnologia e métodos mais recentes ligados ao tema.

Desenho e simulação do equipamento para cálculos térmicos:

- Desenho de parte do sistema recorrendo ao Software Catia™ V5;
- Importação do modelo CAD pelo Software da Ansys™:
 - Análise da simulação numérica na influência da temperatura ambiente no sistema;
 - Análise da simulação numérica da influência da temperatura do forno no sistema;
 - Análise da simulação numérica da distribuição de temperaturas no porta-amostras mergulhado em azoto líquido.

Manutenção e optimização do aparelho Sievert:

- Verificação do estado de todos os componentes do sistema e reparação de fugas;
- Construção de um circuito e caixa de controlo da bomba de vácuo;
- Construção de um circuito de conversão de sinal para os termopares;
- Alteração do circuito de gás para monitorização de temperaturas criogénicas.

Optimização da aplicação em Labview para controle das variáveis do processo:

- Melhoramento do interface gráfico;
- Alteração do programa base para acomodar os novos termopares em detrimento do antigo controlador Eurotherm 902;

Arranque e teste do equipamento, o qual inclui:

- Estudo da cinética de absorção para a liga LaNi_5 a temperatura isotérmica de 60°C ;
- Construção de uma curva PCT com os dados do estudo;
- Correção dos cálculos devido aos gradientes térmicos e sua justificação.
- Análise e estudo dos resultados dos ensaios criogénicos ao carbono activado.

Comparação com resultados de dissertações anteriores e alteração no método de cálculo do número de moles do sistema.

Propostas de melhoria para o aparelho Sievert.

Introdução

No século XX, o evento chamado de terceira revolução industrial, foi alimentado e sustentado por grandes quantidades de energia provenientes, na sua grande maioria, de combustíveis fósseis. O esgotamento de grande parte dos poços de superfície ou baixa profundidade veio aumentar os custos de extracção e diminuir as fontes disponíveis. Nos Estados Unidos o pico de produção ocorreu em 1970 tendo os valores de extracção no ano de 2000 atingido os níveis de 1940 [1].

Hoje em dia está a ser feito um investimento gigantesco, a nível mundial, na procura de alternativas energéticas viáveis. A união europeia traçou objectivos a longo prazo, até 2050, para se converter numa economia pós carbono. Este “novo mundo”, competitivo e de baixas emissões, prevê a criação de até cerca de um milhão de novos postos de trabalho até 2020 relacionados com a produção de energia renovável. Outra das vantagens da nova política energética é a diminuição de importação de combustíveis fósseis (estimativa em cerca de 50 milhões de euros para 2020). O impulsionador destas medidas foi, não só o espectro do fim do petróleo, mas também a necessidade de limitar em 2 °C o limite máximo de aumento das temperaturas médias globais até 2050 [1].

O hidrogénio é mencionado frequentemente pela comunicação social e comunidades científicas como parte da solução para um mundo sustentável e limpo. O que muitas vezes é deixado de fora pelos *media* é o facto de o hidrogénio não ser uma fonte energética mas um vector energético. A definição de vector é usualmente aceite como substância ou fenómeno que possa ser utilizado para produzir trabalho mecânico ou calor. O hidrogénio apresenta-se assim, nos dias de hoje, como um meio promissor para armazenamento e transporte de energia, visto os outros meios ainda não serem fiáveis tecnologicamente e viáveis economicamente. O armazenamento de energia por via mecânica é apenas capaz de contrabalançar pequenas necessidades energéticas, pois estes “amortecedores” são esgotados rapidamente. O armazenamento em baterias também não consegue atingir os requerimentos mínimos de densidade energética para serem alternativas reais. Resta então o armazenamento em compostos de alto teor energético (como os hidretos).

Existem ainda problemas tecnológicos para afirmar esta molécula como “transportadora oficial de energia”, especialmente nas aplicações portáteis que utilizam membranas de troca de protões (PEMs) [2].

O hidrogénio como um vector energético de larga expressão implicaria:

- Em simbiose com tecnologia de energias renováveis, à redução das emissões de poluentes para a atmosfera;

- Melhoria da qualidade do ar, caso de extrema importância em cidades superpovoadas dos países emergentes;
- Uma tendência para todos os países se tornarem independentes energeticamente;
- Aumento das exportações e consequente criação de riqueza para os países que dominem e exportem a tecnologia [2].

Com o último tópico prevê-se que a dependência energética, comum à maioria dos países em relação a países produtores em regiões instáveis do globo, seja substituída por uma dependência tecnológica. Esta dependência verificar-se-á entre os países que souberem aproveitar uma oportunidade de criação de novos vectores energéticos e maturação da tecnologia para sua exportação a terceiros.

Um dos pontos críticos da viabilização do hidrogénio como vector energético à escala planetária prende-se com o seu armazenamento. As novas soluções sólidas que têm vindo a ser descobertas pretendem armazenar o hidrogénio em segurança e superar o baixo rendimento do armazenamento no estado líquido ou gasoso. Os novos hidretos metálicos já armazenam hidrogénio à temperatura e pressão ambiente [3]. A desvantagem é que a percentagem de hidrogénio por massa de metal é ainda muito baixa.

1. Revisão bibliográfica

Neste capítulo é dado a conhecer parte da tecnologia existente para armazenamento do hidrogénio. É feita a apresentação dos termos “hidreto metálico” e “carbono activado”, assim como das suas vantagens em comparação com o método de armazenamento gasoso ou líquido. É também fornecida toda a informação básica, visando proporcionar a compreensão da actividade experimental por qualquer pessoa mesmo sem formação técnica na área. Por último são referenciados trabalhos de relevância neste campo de conhecimento.

1.1. O hidrogénio como vector energético

O paradigma energético mundial está em mutação por força da iminência de um apagão global devido à escassez dos combustíveis fósseis. Os novos grandes consumidores de energia a nível planetário (América do Sul e Ásia) vieram apenas acelerar a “sangria” e o esgotamento de recursos finitos [4].

Podemos ver na figura 1 o presente espectro energético e a sua massiva produção de poluentes como subproduto.

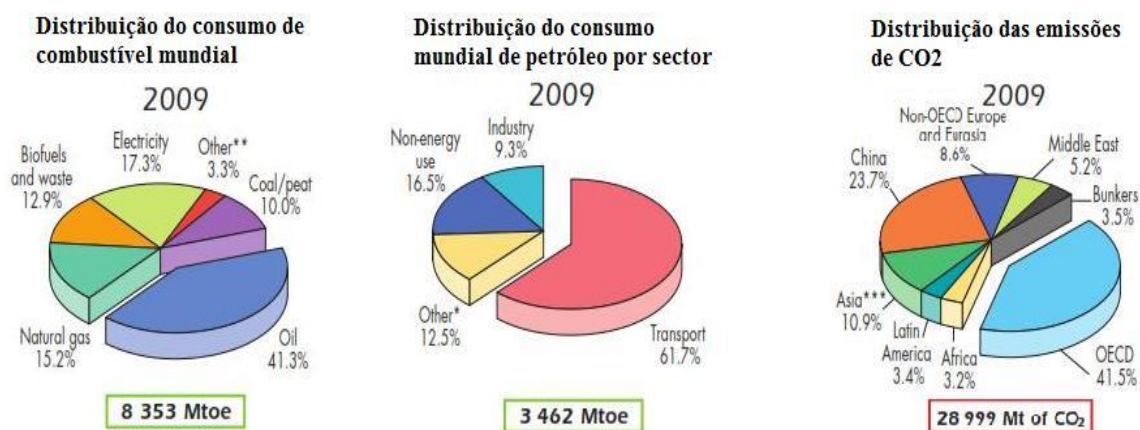


Figura 1 – Espectro energético no ano de 2009 [5].

O aumento da procura e a carestia dos combustíveis tradicionais tem impulsionado o investimento ou mesmo a sustentabilidade económica de fontes energéticas que não eram competitivas há muito pouco tempo (areias betuminosas, energias renováveis, etc...). Neste leque de novas oportunidades está incluída a utilização do hidrogénio como vector energético.

Actualmente a forma mais popular de produção de H_2 utiliza um processo chamado de “*steam reforming*” que processa hidrocarbonetos. O hidrogénio é também produzido pela transferência de energia eléctrica para a água (electrólise) com perdas substanciais de energia.

No mercado, o hidrogénio tem de competir com o que lhe dá origem, a energia eléctrica ou hidrocarbonetos. A Física não é necessária para demonstrar que nunca poderá ganhar esta luta. O hidrogénio tem de lutar por nichos de mercado, ou seja, aplicações onde a rede eléctrica não consegue chegar. Um exemplo é o de aplicações móveis em que a geração eléctrica não coincida com a sua utilização. O hidrogénio poderá ser uma maneira de armazenar energia vinda de uma fonte renovável, portanto de uma fonte intermitente. Esta característica representa um dos maiores problemas da actualidade, o facto de se gerar energia eléctrica com a obrigatoriedade de ser imediatamente consumida.

A eficiência do ciclo energético do hidrogénio, produção, armazenamento e conversão novamente em electricidade atinge actualmente valores na ordem dos 30%. Esta eficiência continua sendo bastante melhor do que a proporcionada pelo ciclo de Carnot. Pode também funcionar como fonte energética em locais isolados para colmatar a intermitência de produção das fontes renováveis [6].

O hidrogénio é o elemento que possui o maior rácio de energia peso de todas as fontes energéticas conhecidas. A sua desvantagem é que o seu rácio energia volume é baixo e levanta assim a necessidade de grandes volumes.

O hidrogénio (tabela 1) constitui aproximadamente 75% da massa do Universo, mas não se encontra no nosso planeta no estado elementar. A sua massa é tão minúscula que a força de gravidade do nosso planeta não é suficiente para o reter, a sua alta reactividade com outros elementos é também uma das razões. Por estas razões o hidrogénio não é considerado um combustível mas sim um vector energético.

Tabela 1 – Propriedades do hidrogénio [7]

Fórmula química	H_2
Massa atómica	1,00794 u
Densidade a 0 °C	0,0899 kg/m ³
Pressão de vapor a 23K	209 Pa
Aparência	Gás inodoro e incolor
Ponto de fusão	-259,1 °C
Ponto de evaporação	-252,9 °C
Calor específico	14304 J/(Kg*K)

1.1.1. Vantagens

O facto de o hidrogénio possuir o maior rácio conhecido de energia/peso é fundamental para aplicações portáteis ou electrónicas que requerem componentes leves. A combustão do H_2 é também ecológica, visto o seu produto final ser vapor de água.

Novas descobertas vêm reafirmar o seu potencial como “a grande promessa” em termos de armazenamento energético para colmatar a inconstância de produção das energias renováveis e como fonte energética de aplicações móveis. Um exemplo das novas e promissoras descobertas vem da Califórnia, onde foi construída uma central de trigeriação que produz calor, hidrogénio e electricidade a partir de biogás proveniente dos desperdícios da unidade de tratamento de esgotos [8].

1.1.2. Produção

O hidrogénio tem um infindável leque de fontes de produção. A obtenção de hidrogénio através de combustíveis fósseis não faz sentido, pois para além de libertar CO_2 não é viável em termos energéticos. É completamente ilógico continuar a queimar combustíveis fósseis para processar um vector energético, sendo que este por ser um subproduto tem um rendimento inerente ao processo. Num futuro próximo e sustentável, o hidrogénio como vector energético, estará sempre associado às energias renováveis.

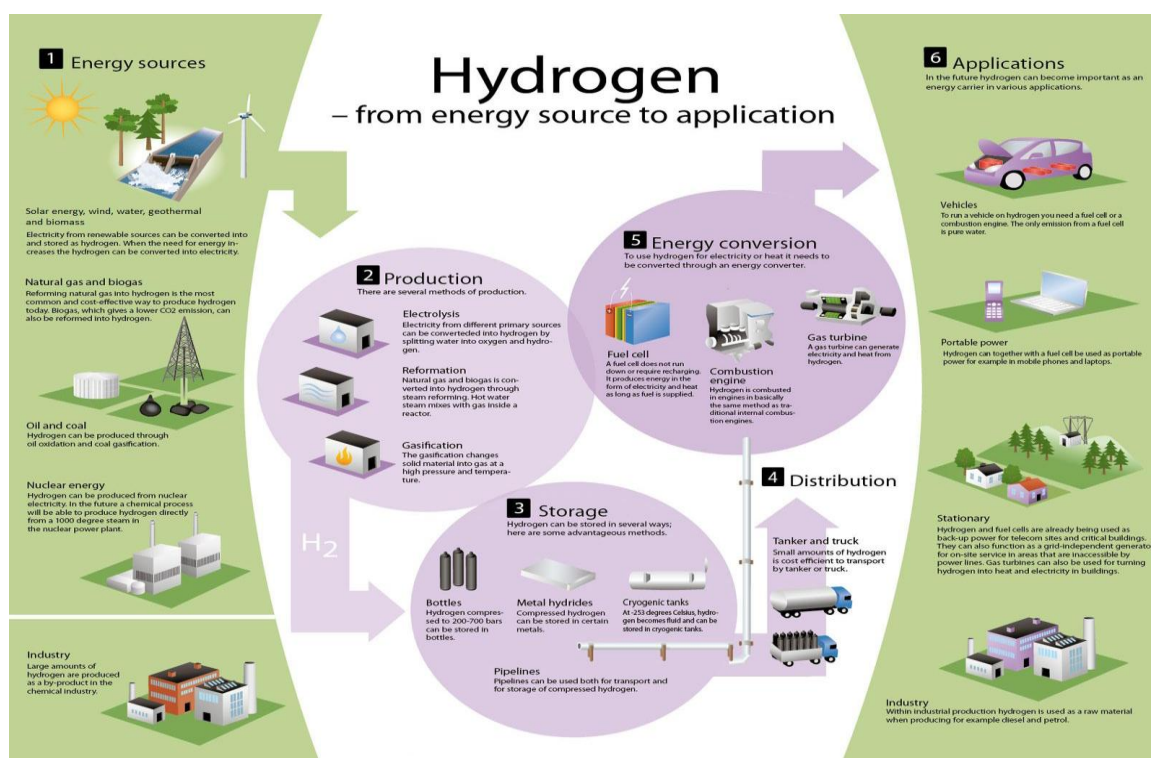


Figura 2 - Ciclo de vida do hidrogénio [9].

1.1.3. Incentivos e metas para o seu armazenamento

O departamento de energia dos Estados Unidos da América (DoE) é o maior impulsionador mundial das tecnologias de hidrogénio. Ele é responsável por incentivos fiscais, aumento do ciclo de vida e diminuição do custo de fabrico de pilhas de hidrogénio. Existe, por parte do departamento, um foco especial na indústria automóvel e na redução dos custos de produção de pilhas de hidrogénio (figura 3).

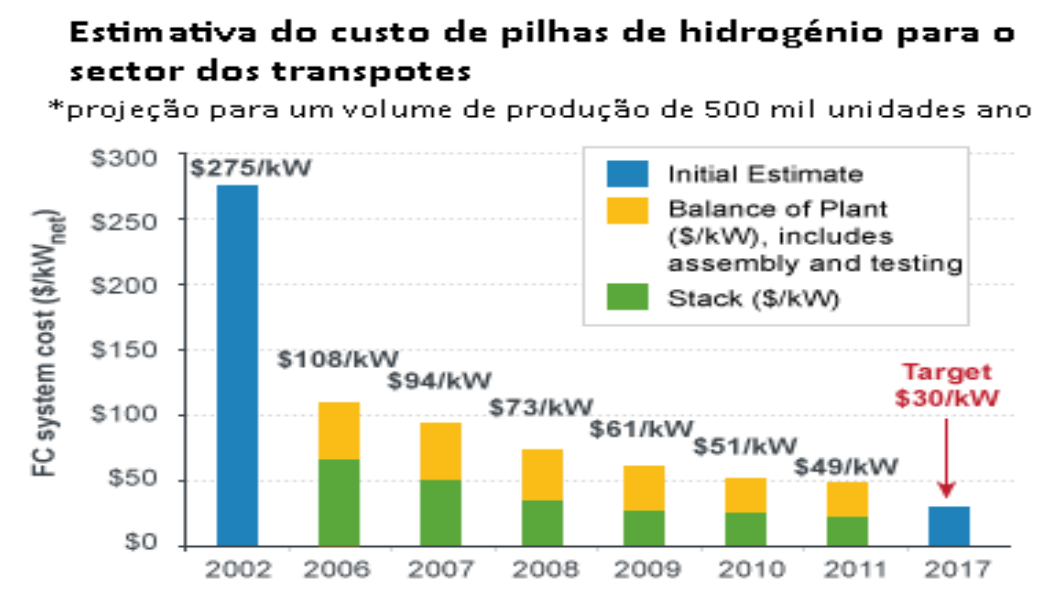


Figura 3 – Estimativa para o custo de produção de uma pilha de hidrogénio [10].

Particularizando a tecnologia do hidrogénio para a aplicação nos transportes, foram criados objectivos faseados para guiar o desenvolvimento tecnológico (tabela 2). Estes requisitos mínimos têm como finalidade apontar valores que coloquem o hidrogénio em competição directa com os combustíveis fósseis, devido principalmente ao já referido mau rácio energia/volume do H₂.

Tabela 2 - Metas do DoE para sistemas de armazenamento de hidrogénio em veículos ligeiros [10].

Target	2010	2015	Ultimate Full Fleet
System Gravimetric Density (% wt)	4.5 (1.5 kWh/kg)	5.5 (1.8 kWh/kg)	7.5 (2.5 kWh/kg)
System Volumetric Density (g/L)	28 (0.9 kWh/L)	40 (1.3 kWh/L)	70 (2.3 kWh/L)
System Fill Time for 5-kg fill, min (Fueling Rate, kg/min)	4.2 min (1.2 kg/min)	3.3 min (1.5 kg/min)	2.5 min (2.0 kg/min)
Storage System Cost (\$/kg H ₂): To be determined in conjunction with other Partnership cost target changes	TBD	TBD	TBD

1.1.4. Métodos de armazenamento

Dois dos grandes obstáculos à tecnologia do hidrogénio são: a questão da segurança e a sua capacidade de armazenamento, sendo que este último define a autonomia da aplicação. Acerca das preocupações de segurança pode afirmar-se que o hidrogénio é altamente inflamável, sendo-lhe atribuído pela EU a classificação F+ e R12. Os seus limites de ignição no ar são: 4% do volume para o limite inferior e 75,6% para o superior. A sua energia de ignição também é baixa (0,017 mJ para uma mistura de ar estequiométrica), isto representa apenas um décimo da energia necessária para inflamar uma mistura de ar/gasolina.

Segue a caracterização dos possíveis estados de armazenamento:

✓ **Gasoso** - O hidrogénio no estado gasoso tem a menor densidade dos elementos conhecidos e o segundo ponto de ebulição mais baixo. Estas características implicam a necessidade de um sistema de armazenamento de grande volume ou pressão. Na procura da optimização deste método os fabricantes procuraram reduzir o volume aumentando a pressão, sendo que já existem cilindros certificados para pressões de 350 bar e em teste para 700. Um detalhe importante para ambientes quentes ou devido ao atrito no processo de compressão (no abastecimento ao reservatório) é de que a sua pressão pode aumentar em cerca de 10% ou mais. Devido a estas características elevam-se as preocupações em relação à segurança do processo gasoso por ter potencialmente consequências muito graves, embora a sua estatística de segurança seja excelente. Para veículos motorizados sujeitos a acidentes rodoviários a preocupação multiplica-se. O sistema de armazenamento pesa normalmente quatro vezes mais do que o sistema de hidrogénio líquido e ocupa quatro vezes mais espaço. Um detalhe adicional, a compressão do hidrogénio, em média, consome perto de 10% da sua energia de retorno.

✓ **Líquido** - O H_2 líquido é obtido abaixo do seu ponto de ebulição, $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ à pressão ambiente. Os tanques de armazenamento não precisam de ser altamente reforçados como os seus congéneres que contêm o gás, mas uma elevada robustez continua a ser necessária. Este tipo de armazenamento apresenta sempre um problema de efeito “*boiloff*” que tem a ver com a inevitável entrada de calor no reservatório e a necessidade de libertar (por razões de segurança) algum do hidrogénio contido que passou ao estado gasoso. Ou seja, se o hidrogénio não for consumido mais rapidamente que a sua evaporação então tem que haver uma descarga de gás para o ambiente, para evitar o aumento de pressão descontrolado. Esta característica induz mais um factor de perda de rendimento neste processo de armazenamento, sendo que a taxa de libertação de gás pela válvula anda na ordem do 1 a 2% do volume total por dia. Para além disso estas

descargas são potencialmente perigosas, especialmente em ambientes fechados, por serem inflamáveis.

O hidrogénio líquido é superior ao gasoso na redução da pressão de serviço, mas apresenta novos problemas. Elevam-se agora perigos associados às baixas temperaturas utilizadas, cujo exemplo é o carácter quebradiço do carbono a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. O ar pode liquefazer-se, no lado de fora ou de dentro do isolamento, onde deixa uma concentração de oxigénio com todos os perigos associados a um comburentes [11].

Por último e talvez o maior ponto negativo deste método de armazenamento é o seu custo energético elevado. Mesmo numa fábrica de liquefacção de hidrogénio quatro vezes superior à maior existente, a energia necessária ao processo (relativamente ao Poder Calorífico Superior do hidrogénio) seria de 25% da energia contida no hidrogénio liquefeito. Com a tecnologia e instalações existentes actualmente este “desperdício” ronda os 40% [6]. O Poder calorífico superior é aquele em que a combustão se efectua a volume constante e no qual a água formada durante a combustão é condensada e o calor que é derivado dessa condensação é recuperado.

✓ **Sólido** - O hidrogénio armazenado em estado sólido, particularmente como hidreto metálico, possui diversas vantagens sobre os seus outros estados. Nesta forma o combustível é incorporado na malha metálica de sólidos “esponjosos”. O hidrogénio já não atinge as potencialmente perigosas altas pressões necessárias ao estado gasoso nem as igualmente perigosas baixas temperaturas para o seu estado líquido. O processo de enclausuramento do hidrogénio é exotérmico e o inverso endotérmico. Existem já ideias promissoras sobre como reduzir este custo energético tais como utilizar o calor da pilha de combustível, que de outra forma seria desperdiçado, e reaproveitá-lo para aquecer o tanque de hidrogénio [6, 12].

1.2. Definições úteis acerca da sorção:

Léxico de termos úteis para a compreensão de terminologias aplicadas.

1.2.1. Adsorção/absorção

Quando um gás ou vapor é colocado em contacto com uma superfície sólida limpa, uma parte dele ficará ligado à superfície na forma de uma camada adsorvida. O sólido é o adsorvente e o gás o adsorvido. É possível também que ocorra uma absorção de uma parte do gás pelo interior do material. **Adsorção e absorção** não são facilmente distinguíveis experimentalmente, sendo o termo genérico **sorção** utilizado para descrever o fenómeno de ligação entre sólidos e gases. As forças que entram no processo de

adsorção são fracas e não direccionais (denominadas van der Waals). Qualquer sólido é capaz de adsorver uma quantidade de gás, sendo esta dependente da temperatura e da pressão no substrato adsorvente e das características do mesmo. Em nota fica que quanto menor a temperatura maior a quantidade de gás adsorvida. Para a maior parte dos casos este processo é considerado exotérmico [13].

1.2.2. Fisissorção e quimissorção

Como referido na secção 1.2.1, na adsorção, predominam as forças de van der Waals. Este processo é chamado de fisissorção. A adsorção física de gases é geralmente rápida pois não necessita de energia adicional para o processo ocorrer, sendo um processo quase sempre reversível. A Fisissorção por sua vez pode evoluir e levar à formação de ligações químicas entre o substrato e o gás, processo ao qual se dá o nome de quimissorção.

A quimissorção necessita de uma energia de activação para ocorrer [14]. A representação esquemática deste processo entre o hidrogénio e um metal é apresentado na figura 4. Tal como é mostrado, a molécula de hidrogénio apresenta uma pequena diminuição da sua energia potencial (simbolizado pela primeira depressão minúscula) próxima da superfície do material. Este abaixamento energético representa o processo de fisissorção. Depois da dissociação da molécula os átomos de hidrogénio apresentam o mínimo absoluto na face do material metálico. Seguidamente existem uma série de mínimos (acompanhando o comportamento sinusoidal da sua linha de energia potencial), ocorrendo estes nos espaços intersticiais da malha metálica.

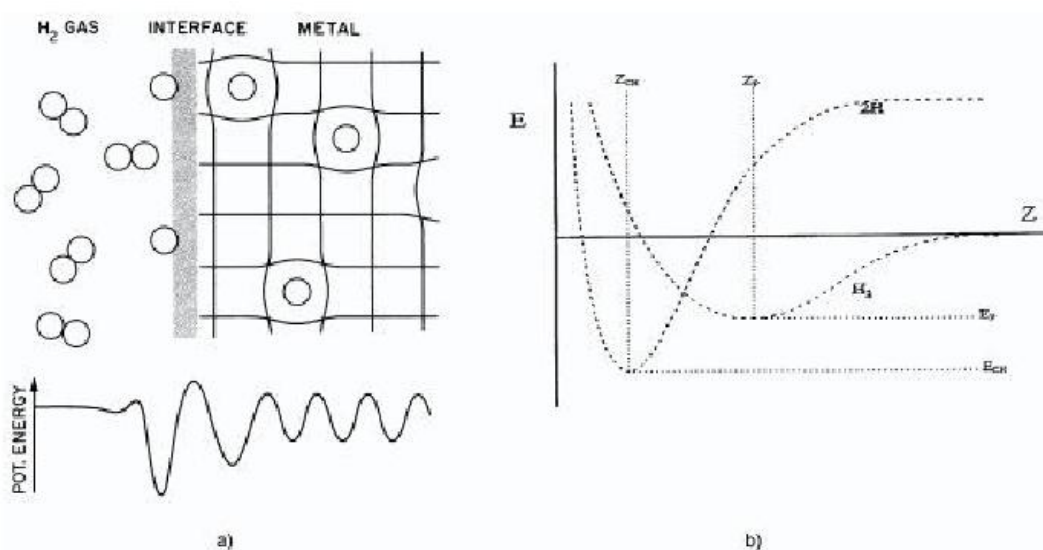


Figura 4 - a) Esquema da quimissorção do H_2
b) Gráfico das distâncias moleculares entre H e a malha [15].

Assim que as moléculas de hidrogénio se aproximam da superfície metálica, as forças fracas de van Der Waals exercem a sua atracção aproximando-as ainda mais. A molécula atinge a concavidade com o mínimo E_p à distância Z_p , e seriam necessárias forças bastante consideráveis para forçar uma maior aproximação ao corpo metálico continuando no seu estado molecular (figura 4b). No entanto, a energia de dissociação da molécula de hidrogénio é excedida pela energia de quimissorção. Em seguida os átomos de hidrogénio são atraídos para a superfície metálica por forças de quimissorção e atingem o mínimo energético de E_{ch} . A partir deste ponto por vezes até a energia térmica da temperatura ambiente é suficiente para aumentar a amplitude vibracional dos átomos de hidrogénio, os quais podem assim penetrar a superfície metálica [15].

1.2.3. Difusão molecular

A difusão é um fenómeno de transporte das moléculas de um soluto devido à sua movimentação térmica, que ocorre acima do zero absoluto. Estes movimentos fazem com que, de um ponto de vista macroscópico, as moléculas passem de um ponto de elevada concentração para uma mais baixa concentração. A taxa deste movimento é função da temperatura, da viscosidade do fluido e do tamanho (massa) das partículas. A difusão acontece até duas soluções existentes ficarem com a mesma concentração. As amostras nanocristalinas conseguem absorver maior quantidade de hidrogénio e mais rapidamente do que as policristalinas. A sua característica diferenciadora é a mais rápida difusão pelos contornos do grão da malha metálica na amostra nanocristalina pois há uma maior superfície [15].

1.2.4. Capacidade e concentração

A capacidade representa a quantidade máxima de hidrogénio que um material pode conter num determinado estado de equilíbrio. Existem múltiplas definições que reflectem as diferentes aplicação ou considerações incluindo a sua reversibilidade, capacidade utilizável ou outras. Estas definições por sua vez dependem da estabilidade do material, sua composição, temperatura, pressão e número de ciclos. Cada uma destas variáveis tem o potencial de alterar a capacidade do material. Uma chamada de atenção para a diferença entre concentração e capacidade: a capacidade é uma característica do material que não varia num determinado estágio (depois de um prolongado período de tempo). A concentração representa o máximo de conteúdo de hidrogénio num determinado período de tempo. A equação 1, na página seguinte, representa a concentração atómica e onde N equivale aos números de moles de um elemento. Em suma, em condições estabilizadas e num período longo de tempo a concentração

equivalerá à capacidade, sendo portanto a capacidade o máximo da concentração de hidrogénio num material [16].

$$C_A^{at} = \frac{N_A}{N_A + N_B} * 100\% \quad (1)$$

1.3. Hidretos Metálicos

Um grupo de trabalho no laboratório da Philips na Holanda descobriu, nos finais dos anos 60, que um dos materiais ferromagnéticos SmCo_5 , conseguia armazenar uma grande quantidade de hidrogénio. Este estudo foi aprofundado em 1969, levando à descoberta de um material com características superiores, chamado de LaNi_5 . Por volta da mesma data, outro grupo de trabalho nos Estados Unidos descobre o Mg_2Ni e uma outra liga metálica mais barata, o TiFe . A maior parte da base das ligas metálicas para os hidretos hoje utilizadas foi descoberta nessa altura.

O termo “hidreto metálico” pode ser definido como sendo um composto no qual existe uma ligação metal-hidrogénio. Os hidretos metálicos podem ser divididos em 3 grupos (figura 5), em relação à sua ligação e elemento formador: binário, intermetálico e complexo.

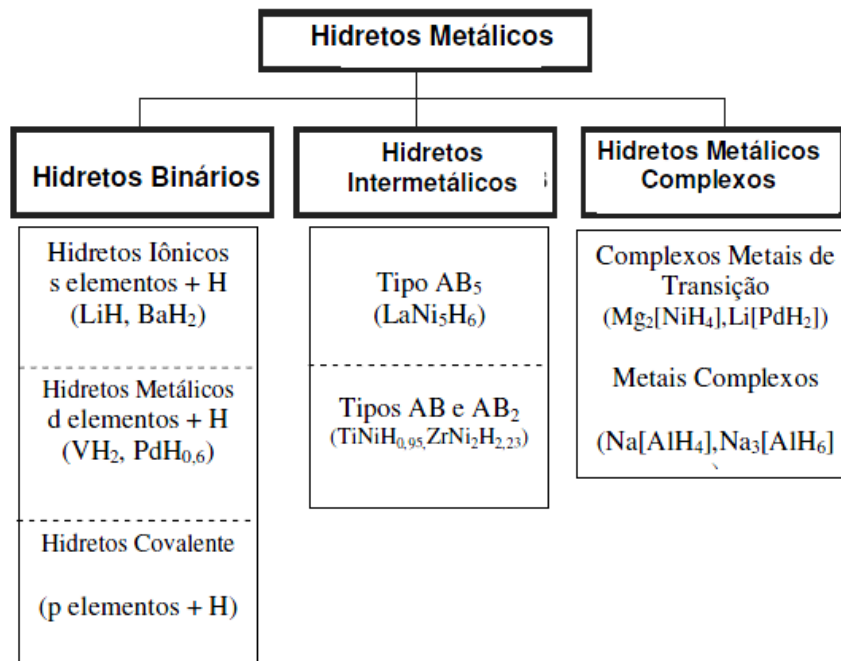


Figura 5 - Classificação dos hidretos metálicos [17].

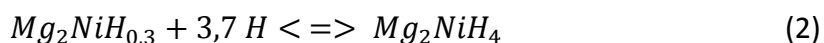
Alguns metais possuem uma estrutura propícia a hospedar átomos de hidrogénio que ficam aprisionados nos seus espaços intersticiais, como por exemplo os defeitos na malha metálica. A “prisão” do átomo de hidrogénio pode ser um espaço vago ou um defeito linear na matriz metálica. O hidrogénio é absorvido atómicamente pela malha do metal como uma solução sólida a baixas concentrações e forma hidretos metálicos a concentrações altas. No caso de um defeito linear, um cordão de átomos de hidrogénio pode acumular-se ao longo desse defeito. Esse cordão vai aumentar a tensão interna da rede metálica, especialmente se dois átomos se recombinarem numa molécula de hidrogénio. Como a absorção de hidrogénio aumenta o tamanho da malha do hospedeiro então o metal é geralmente fracturado até chegar ao estado de pó.

A estequiometria do hidrogénio, e portanto a sua gravimetria e volumetria, estão limitados nos hidretos pelo critério empírico de Westlake que especifica uma distância mínima entre H – H de 2,1 Angstrom, assim como um raio intersticial de 0,4 Angstrom.

A absorção de hidrogénio pelo metal é um processo exotérmico e geralmente ocorre a pressões elevadas. Para libertar hidrogénio, é necessário aplicar calor ao hidreto metálico ou, alternativamente, baixar a pressão para activar o processo endotérmico de desabsorção [17].

1.3.1. Fase alfa e fase beta, solução sólida e hidreto

Os metais e o hidrogénio formam geralmente dois tipos de hidretos, os chamados hidretos de fase alfa (α -phase) e os de fase beta (β -phase). A fase alfa é caracterizada por possuir apenas algum hidrogénio absorvido (solução sólida), na fase beta o hidreto está completamente formado. Um exemplo aparece na equação 2, lado esquerdo alfa e no direito o beta.



Na fase alfa, a quantidade de hidrogénio na solução sólida aumenta pela proporção da raiz quadrada da pressão de hidrogénio. A estrutura cristalográfica do metal puro é preservada ou seja, existe solução sólida quando ocorre a adição de átomos do soluto mas não há formação de novas estruturas cristalinas nem a modificação das existentes. Solução sólida é o nome que se dá à mistura homogénea de duas ou mais espécies atómicas que ocorrem no estado sólido. Estas soluções têm alguns aspectos em comum com as soluções de fluidos. Nesse caso, também as suas proporções podem variar dentro de limites fixos e as misturas não se separam naturalmente. Destaca-se ainda que o termo solvente refere-se à espécie atómica mais abundante e o soluto à menos abundante. As soluções sólidas podem ser do tipo substitucional ou intersticial (figura 6). No primeiro caso um átomo do soluto irá ocupar um lugar normalmente destinado a um

átomo do solvente (substituição na rede metálica). No segundo tipo de solução, o átomo de soluto ocupará apenas os sítios intersticiais dos átomos do solvente. Ambas as soluções sólidas podem ser randômicas (organização aleatória dos átomos) ou ordenadas, de forma parcial ou completa. A solução sólida completamente ordenada é muitas vezes conhecida por superestrutura (por exemplo a estrutura do NaCl) [18].

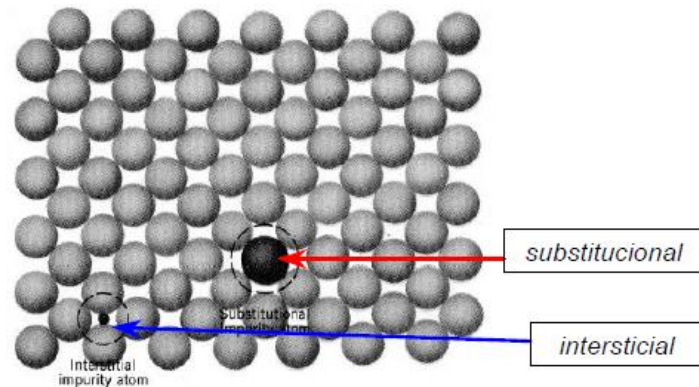


Figura 6 - Representação de átomos substitucionais e intersticiais [19].

Na figura 7, a primeira curva ascendente representa a fase alfa. Quando o conteúdo de hidrogénio, na solução sólida, ultrapassa um determinado valor inicia-se a formação do hidreto metálico (fase beta). À medida que o hidrogénio é absorvido pela malha, a solução sólida e o hidreto metálico coexistem, sendo que se verifica um progressivo aumento deste último, tudo isto a uma pressão constante. Este passo descrito corresponde à zona de planalto na figura 7. Quando todo o metal é finalmente transformado num hidreto a pressão recomeça a subir. Este fenómeno é representado pela curva de ascensão mais à direita da figura 7 [20].

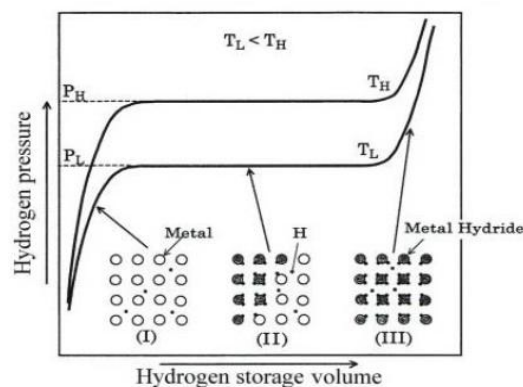


Figura 7 - Curva PCT com grafismo exemplificativo das três fases:
Fase I – Solução sólida de hidrogénio;
Fase II – Coexistência da solução sólida com a formação de hidretos;
Fase III – Existência de apenas hidretos metálicos [20].

O coeficiente de difusão da fase beta é uma ordem de grandeza menor do que o da fase alfa. A cinética da absorção/desabsorção pode ser melhorada tanto pela optimização da condutividade térmica como pela adição de catalisadores. A inclusão de catalisadores tem que ser restringida a um mínimo uma vez que, embora acelere a cinética da reacção, vai reduzir a quantidade máxima de armazenamento do hidrogénio no metal [15].

A figura 8 mostra hidretos nas três principais estruturas cristalinas ¹(FCC, HCP e BCC).

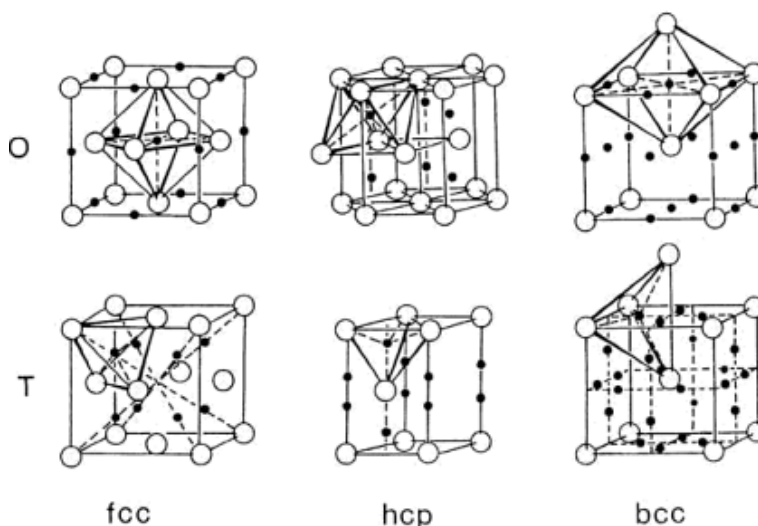


Figura 8 - Arranjo típico do sistema cristalino dos hidretos [21].

A figura 9 é uma representação, com quatro vistas diferentes, da molécula de LaNi₅. Os átomos na sua estrutura aproximam-se até 0,2 Å.

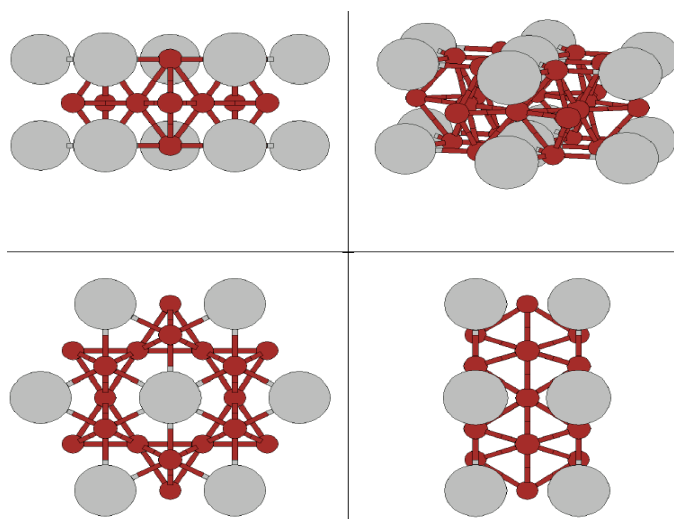


Figura 9 - Molécula de LaNi₅ em quatro vistas diferentes [22].

¹ FCC – “face centered cubic” sistema cristalino cúbico de face centrada.

HCP – “hexagonal close pack” sistema cristalino hexagonal de malha densa

BCC – “body centered cubic” sistema cristalino cúbico de corpo centrado

São conhecidas as qualidades excepcionais de hidretação do composto intermetálico hexagonal LaNi_5 , sendo que há muito que é estudado para integrar os eléctrodos de baterias. Com pouco ou nenhum processo de activação, o LaNi_5 absorve 6 átomos de H por unidade de fórmula quando colocado a 2 bares de pressão de H_2 à temperatura ambiente. Uma autêntica “esponja” de hidrogénio que o liberta a temperaturas inferiores a 300 °C. Possui ainda a capacidade de se submeter a ciclos térmicos de hidretação/desidretação sem que se observe uma diminuição da capacidade de absorção. Nas figuras 10 e 11 podemos ver representações das moléculas de LaNi_5H_6 . Kazuyoshi [23] estuda o aumento de distância entre átomos relativamente à estrutura inicial de LaNi_5 e a disposição posterior com 6 átomos de hidrogénio. Este aumento está na origem da decrepitação do metal no processo de activação.

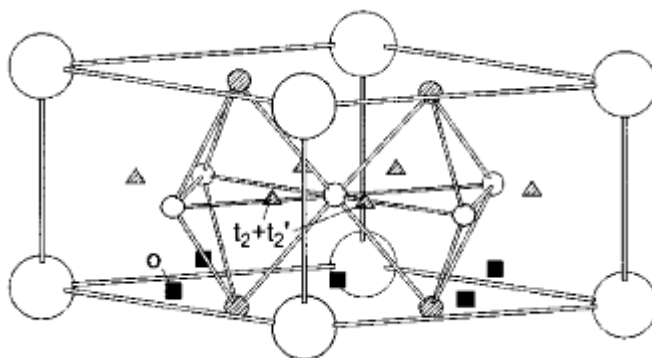


Figura 10 - Estrutura cristalina da molécula de LaNi_5H_6 [23].

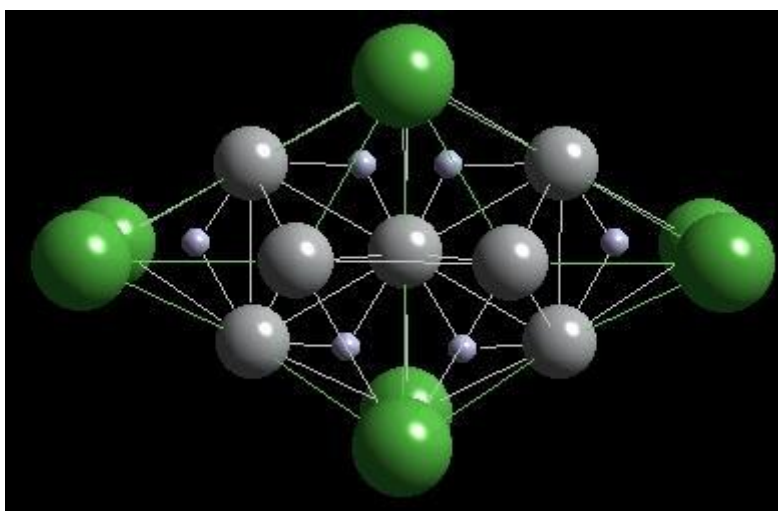


Figura 11 - Representação esquemática de uma molécula de LaNi_5H_6 : átomos de La (verde), Ni (cinzento maior diâmetro) e H (menor diâmetro) [24].

1.3.2. Compostos intermetálicos

Os compostos intermetálicos (IC) são caracterizados pela sua composição homogênea e estrutura cristalina. O hidrogênio é um elemento altamente reactivo formando hidretos com milhares de metais e suas ligas. O problema é que a maioria possui características ²PCT incompatíveis com as metas de armazenamento. A fim de alcançar propriedades PCT desejáveis é necessário combinar elementos metálicos denotados “A”, com elementos denotados como “B”. Existem vários tipos de IC contendo diferentes quantidades de elementos A e B. Estes compostos têm comportamentos de soluções sólidas, sendo que também existem hidretos complexos que são formados com um metal de transição. Os tipos A ou B podem ser uma mistura (ordenada ou desordenada) de diversos elementos metálicos. Esta capacidade de formar IC A_xB_y contendo até 10 ou mais elementos já foi extensivamente estudada inclusive para produtos comerciais tais como baterias. Na tabela 3 são analisadas várias conjugações de elementos classificando a sua eficiência. O superior desempenho em quase todos os campos da amostra do tipo AB_5 demonstra o porquê da nossa escolha neste material.

Tabela 3 - Vista qualitativa dos atributos dos hidretos metálicos [16].

Atributo	AB_5	AB_2	AB	A_2B
Versatilidade	+	+	+	-/0
Capacidade-H	0	0/+	0/+	+
PCT	+	+	+	-
Activação	+	0	-/0	0
Efeito das impurezas	+	0	-	0
Ciclo de estabilização	-/0/+	-/0/?	-/0	0/?
Facilidade de fabrico	+	0	+	0
³ Piroforicidade	0	-	+	+
Custo	0	+	+	+

Simbologia dos atributos: - = problema; 0 = neutral; + = bom; ? = incerteza

² Do inglês: “Pressure-Composition-Temperature” significa pressão e composição variáveis a uma temperatura fixa.

³ Propriedade ou tendência de um material, quando na forma de partículas, reagir com o meio ambiente.

O principal método termodinâmico utilizado para representar e analisar as propriedades de um hidreto metálico é a sua curva isotérmica de histerese em PCT.

Os hidretos metálicos podem ser descritos como uma progressão de uma solução metálica pura (fase- α) para uma solução hidrogénio/metal (fase- β), figura 12. À medida que a pressão aumenta, o hidrogénio é dissolvido exotermicamente na malha da amostra, com os átomos de hidrogénio preenchendo os interstícios dessa estrutura.

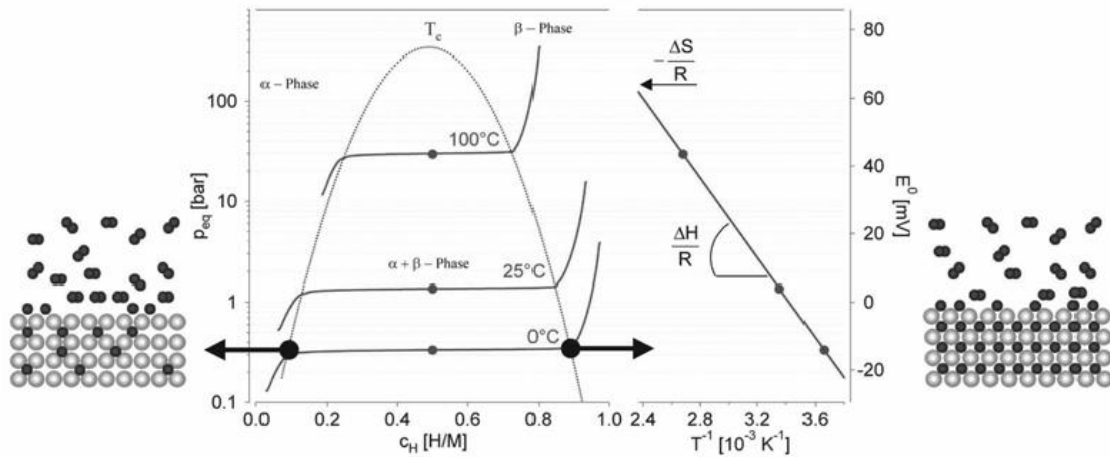
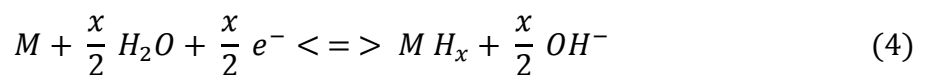


Figura 12 – Gráfico com imagens exemplificativas do nível de saturação dos interstícios da malha metálica [16].

Quando ambas as fases coexistem verificamos a existência de um planalto na isotérmica. A extensão deste planalto representa a quantidade de hidrogénio armazenada na amostra de forma reversível, sendo que esta pode ser consideravelmente menor do que a capacidade máxima do material. Poucas curvas isotérmicas obtidas experimentalmente exibem um planalto perfeitamente linear devido a imperfeições na homogeneidade da amostra [16].

1.3.3. Formação de hidretos

Há duas formas possíveis de se formarem hidretos: por quimissorção directa dissociativa (equação 3); ou por separação electroquímica da água (equação 4).



A actividade experimental da presente tese utiliza o método da equação 3.

O armazenamento de hidrogénio em hidretos metálicos depende de parâmetros diferentes e consiste em diferentes passos, a figura 13 faz a sua enumeração e sequenciação.

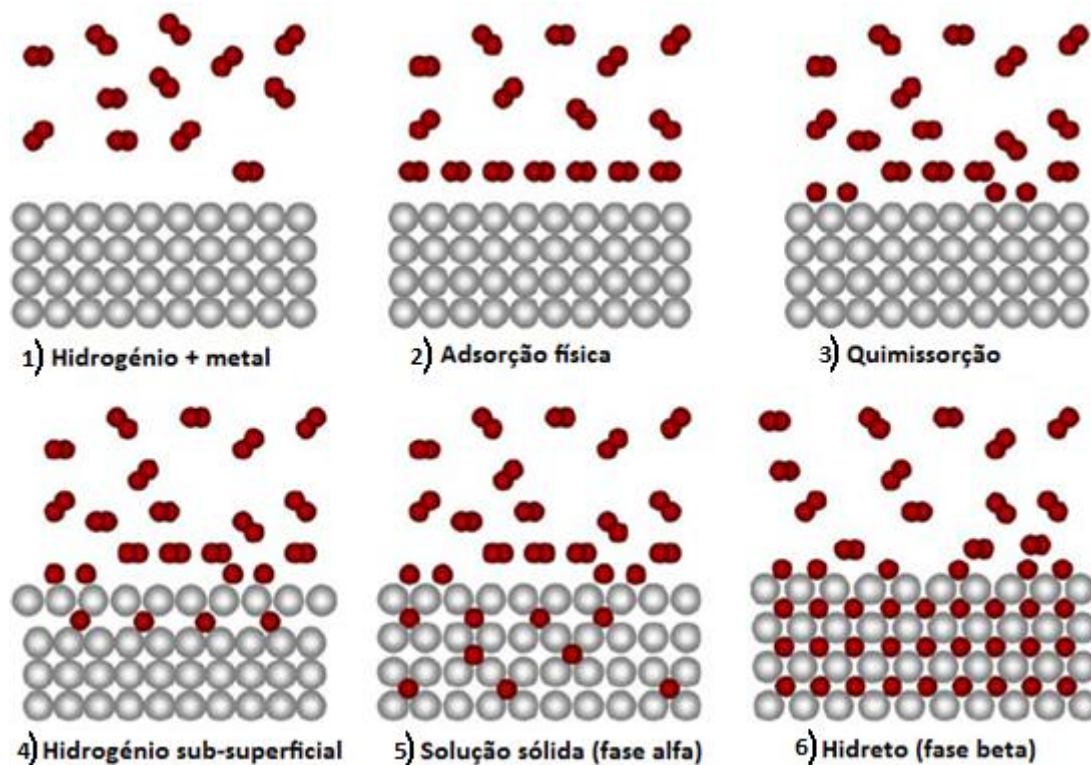


Figura 13 – As 6 fases distintas da absorção do hidrogénio pela malha metálica [25].

Diferentes metais têm diferentes maneiras de dissociar o hidrogénio, sendo que esta habilidade é dependente da estrutura da sua superfície, morfologia e grau de pureza. As características óptimas de um material para armazenamento de hidrogénio são: elevada capacidade para reter o hidrogénio por unidades de massa e volume (características que determinam a sua capacidade energética), baixa temperatura de dissociação, pressão de dissociação moderada, baixo calor de formação (para minimizar a quantidade de energia necessária para a libertação de hidrogénio), baixa quantidade de calor dissipada no processo exotérmico de formação do hidreto, reversibilidade, perda de energia limitada nos processos de carga e descarga de hidrogénio, cinética elevada, elevada estabilidade contra o oxigénio e humidade para ciclos de vida longos, ciclicidade, baixo custo de reciclagem, baixo custo de carregamento da infra-estrutura e elevada segurança [26, 27].

1.3.4. Compostos intermetálicos AB₅

O exemplo mais importante da classe AB₅ é o da liga metálica LaNi₅. Esta família possui uma extraordinária versatilidade, visto que vários elementos podem ser substituídos no elemento A ou B. Os substitutos mais utilizados para o “A” são: ⁴Mm, Ca, Y, Zr, e para o “B”: Al, Mn, Si, Zn, Cr, Fe, Cu, e Co. A figura 14 representa as propriedades PCT das várias ligas metálicas da família AB₅. Uma substituição parcial de um elemento do tipo A ou B significa a alteração da macroestrutura da liga. Por exemplo, substituir algum do Ni do LaNi₅ por Co ou Fe irá fazer com que a expansão volumica após a hidrogenação decresça, baixe a taxa de corrosão, e melhor o ciclo de vida do metal.

Uma vantagem importante da liga AB₅ é a de não formarem camadas protectoras de óxidos e têm assim uma boa tolerância a baixas quantidades de O₂ e a H₂O.

Uma das desvantagens mais pronunciadas do AB₅ é o seu elevado custo [15].

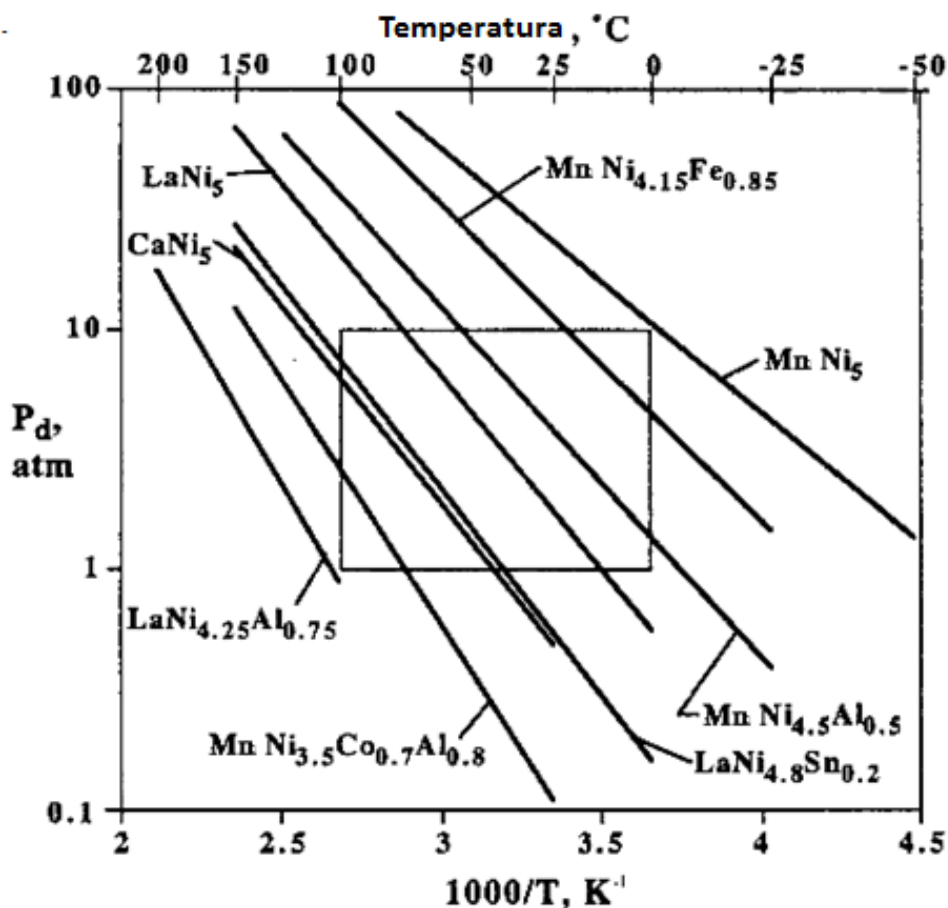


Figura 14 - Gráfico de Van't Hoff com propriedades termodinâmicas de vários materiais da família AB₅ [15].

⁴ Do Inglês “*Mischmetal*”, uma mistura natural de compostos raros tais como: Ce, La, Nd, Pr ou Sm.

1.4. Histerese

Embora ainda existam poucos resultados quantitativos acerca da histerese (figura 15), muitos investigadores acreditam que se trata de um efeito de resistência do material ao aumento brutal do volume molar que ocorre com a transição de uma solução saturada em hidrogénio para um hidreto metálico. A histerese é então um fenómeno resultante da inércia do material.

As ordenadas do planalto superior e inferior da figura 15 representam a pressão necessária para a absorção e desorção (respectivamente) do hidrogénio, e a sua diferença exemplifica o fenómeno de histerese do material.

A histerese nos hidretos metálicos é definida como o logaritmo do quociente entre a pressão de adsorção (P_a) e a pressão de desorção (P_d) [20].

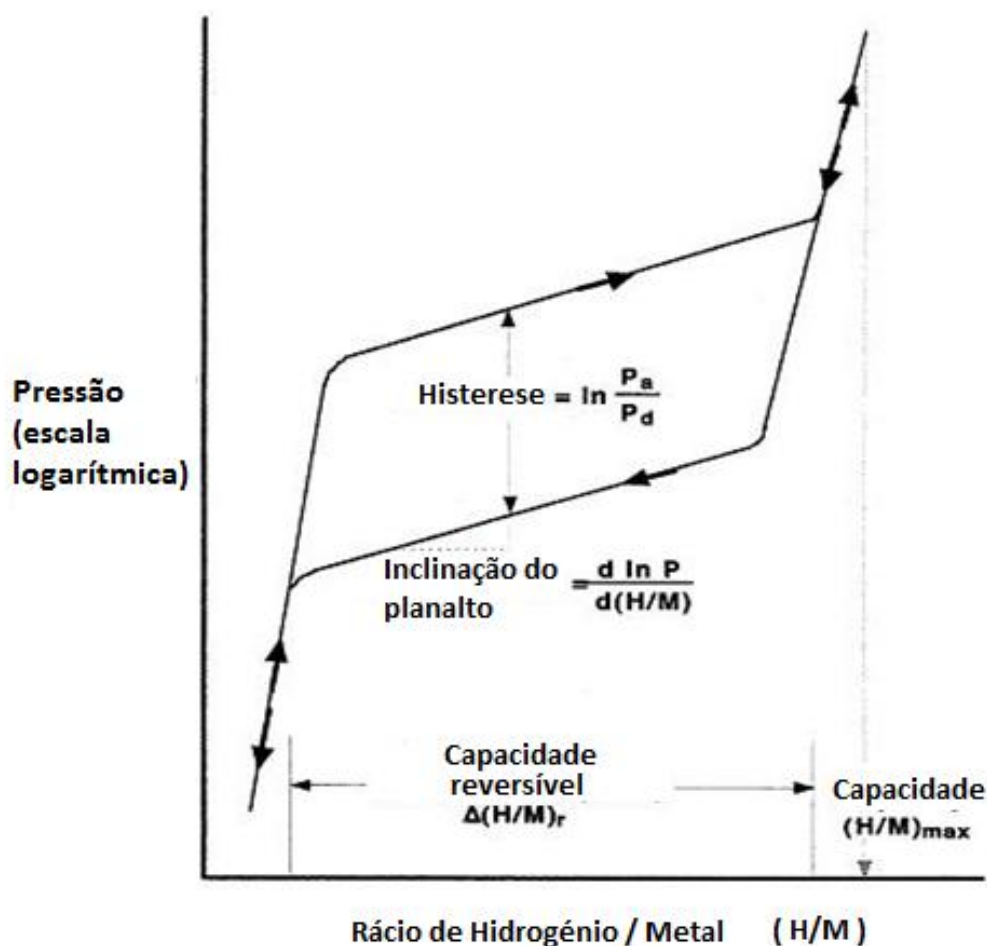


Figura 15 – Representação PCT do fenómeno de histerese [20].

1.5. Carbono activado

Um dos grandes desafios para a tecnologia de hidrogénio, como já foi referido previamente, é o de encontrar formas de transportá-lo e armazená-lo eficientemente. Reivindicações relativamente recentes de que o carbono conseguia armazenar grandes quantidades de hidrogénio produziram assim uma enorme excitação em torno da sua investigação. Existem várias formas de armazenamento em carbono, sendo que a presente dissertação focará apenas o armazenamento gasoso.

O carbono activado é um material processado para aumentar a sua porosidade e consequentemente a sua área superficial. De uma maneira geral, um grama deste material pode atingir a superfície de 500 m². A sua aplicação é geralmente como filtro de adsorção de gases e no tratamento de águas (reter poluentes). As indústrias que o utilizam vão desde a química, alimentar, medicina até à filtragem de produtos tóxicos de efluentes.

Existem vários tipos de carbonos activados, tais como:

- PAC – Carbono activado em pó, tradicionalmente possui partículas de diâmetro médio de 0,15 e 0,25 mm e apresenta um rácio superfície/volume considerável. PAC é produzido de carbono esmagado ou moído;
- GAC – carbono activado em grânulos, possui um maior diâmetro médio do que o PAC e por consequência uma menor área superficial. Este carbono é geralmente o preferido para interagir com gases ou vapores pois a sua velocidade de difusão é superior.
- EAC – Carbono activado enformado por extrusão. Este formato de carbono é composto pelo pó e depois enformado numa máquina que torna a sua geometria cilíndrica em diâmetros de 0,8 a 130mm. Também são muito utilizados em aplicações para gases.
- BAC – Carbono activado com forma cilíndrica. Muito utilizado na filtração de água. É feito utilizando petróleo e o seu diâmetro varia entre 0,35 e 0,8mm [28].

1.5.1. Razões da escolha do carbono como amostra

Existe uma grande quantidade de artigos analisando o carbono activado. O aspecto negativo acerca deste facto é que uma miríade de autores apresenta valores de sorção muito discrepantes entre si. Para ter um ponto de comparação para os ensaios experimentais efectuados, baseou-se o procedimento experimental e análise de resultados em Zlotea [29]. Este autor lançou um desafio a 14 laboratórios para

efectuarem testes de sorção utilizando parâmetros fixos e seleccionados por ele. O objectivo foi de uniformizar os “inputs” da experiência e verificar a existência de padrões em resultados.

As razões da escolha deste material são listadas em baixo:

- ✓ Material citado em experiências envolvendo o aparelho Sievert, o que proporciona dados para comparação;
- ✓ Baixa capacidade de retenção de hidrogénio à temperatura ambiente. Esta característica é um desafio para a optimização do sistema Sievert a pequenas variações de pressão e para aprofundar o *know-how* em experiências que rondam o limite de sensibilidade do nosso equipamento;
- ✓ Fornecimento gratuito do material;
- ✓ Caracterização do material é conhecida e disponibilizada por Zlotea [29].

1.5.2. Alguns factos sobre a sorção em carbono

Existe um vasto leque de resultados para a adsorção à temperatura ambiente. A sua gama é inferior ou igual a 0,5 wt%⁵ para pressões até 100 Bar. No entanto valores mais altos podem ser alcançados reduzindo a temperatura.

O carbono activado interage com o hidrogénio de uma maneira distinta do LaNi₅. No caso deste havia uma formação de hidretos, o que implicava uma ligação forte entre o material e as moléculas de hidrogénio. Com o carbono activado o hidrogénio sofre apenas fisissorção ou seja apenas as forças de van der Waals actuam. Como consequência, a área superficial é fulcral, visto ser apenas esta a colectora de hidrogénio. A combinação de um termo de atracção de grande alcance com um termo de repulsão de curto alcance, resulta num mínimo pouco acentuado na sua curva de energia potencial à distância de um raio da molécula do gás. Este mínimo representa normalmente uma gama de energia entre 1 a 10 kJ/mol. Devido às forças supracitadas serem muito fracas o processo de fisissorção observa-se normalmente a baixas temperaturas. O processo de fisissorção começa espontaneamente e é caracterizado por uma cinética elevada. Este é um processo promissor em sistemas onde o arrefecimento até baixas temperaturas não represente um problema.

À temperatura ambiente, a magnitude das forças de van der Waals é da mesma ordem da energia térmica do adsorbato à superfície, e por esta razão é atingida uma baixa capacidade de armazenamento do hidrogénio. Se o sistema é arrefecido, as forças de

⁵ Wt% do inglês weight percentage, traduz-se para Português como fracção mássica. No caso do presente trabalho corresponde ao quociente entre a massa do soluto e o solvente. É sempre uma medida adimensional.

atração entre a superfície e as moléculas de gás tornam-se mais fortes do que a energia cinética térmica do adsorbato, a qual é proporcional à temperatura [30].

A quantificação do gás adsorvido por este material é feita da mesma maneira que com o LaNi₅, envolvendo curvas PCI. São esperadas dessas curvas a demonstração de uma completa reversibilidade do processo de sorção de hidrogénio. A capacidade de hidrogénio da amostra será assim independente do número de ciclos da adsorção.

Zlotea [29] afirma que a relação linear entre o volume dos poros do carbono e a sua capacidade de armazenamento demonstra que as características ideais para uma amostra são: alta porosidade e cada poro constituinte deve possuir um baixo volume.

1.5.3. Caracterização física do carbono da amostra

Os dados fornecidos por Zlotea [29] para o material indicam-nos que em relação à sua área superficial temos o valor médio de 423 (± 20) m²/g. A amostra é de carbono ativado com forma cilíndrica (BAC) do tipo MSC 4A (*molecular Sieving carbon*) proveniente da empresa Takeda. O diâmetro de cada *pallet* é de 2,2 mm. A densidade média da amostra fornecida pelo autor foi de $1,99 \cdot 10^3$ kg/m³.

1.5.4. Definição de superfície interna e externa

Muitos adsorventes com elevadas áreas superficiais são porosos e por isso utilizam distinção entre superfície externa e interna. A superfície externa é geralmente considerada como a geometria das partículas discretas e aglomeradas, a convenção existente associa proeminências e a superfície de falhas que são mais largas do que profundas; a superfície interna é composta pelas paredes dessas falhas, poros e cavidades que são mais profundas do que largas e que são acessíveis ao adsorativo. Pela definição podemos depreender que a acessibilidade aos poros depende do tamanho e forma molecular do fluido adsorativo.

Como definição para o tipo de poros foi acordado: poros com largura excedendo os 50 nm são denominados macroporos, poros com largura menor que 2 nm são denominados microporos e os de dimensão intermédia terão o nome de mesoporos [30].

1.5.5. Tipos de curvas de fisissorção

A classificação das curvas isotérmicas da adsorção na esmagadora maioria das vezes recai dentro de um conjunto de 6 geometrias (figura 16).

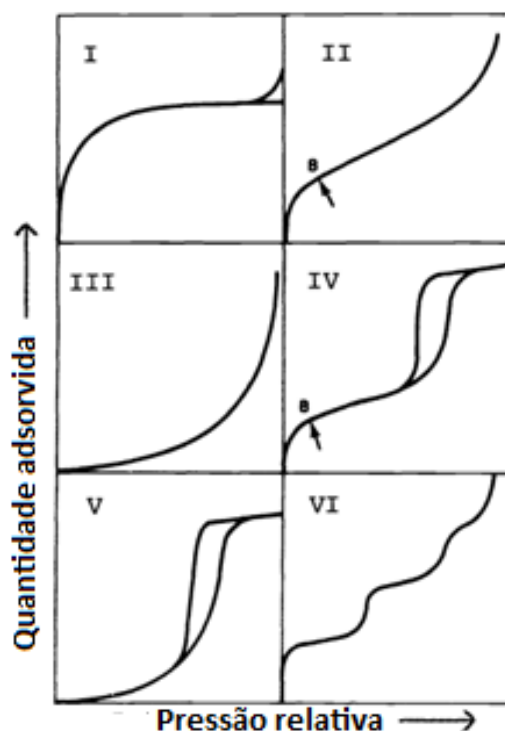


Figura 16 – Isotérmicas para a fisissorção [30].

1.6. Técnicas de quantificação da sorção

A caracterização da sorção de hidrogénio tem sido dominada por dois tipos de técnicas de medição: a gravimetria e a volumetria. Ambas as técnicas envolvem submeter o material sólido ao contacto com uma atmosfera controlada de hidrogénio, vácuo ou gás inerte sobre condições atmosféricas quasi-estáticas (fluxo de gás nulo).

A premissa básica da gravimetria envolve a monitorização da massa de uma amostra através de uma balança muito sensível encapsulada numa câmara de pressão. O método volumétrico (método Sievert), ou mais correctamente manometria⁶, envolve por sua vez a monitorização da temperatura e pressão de uma câmara de volume conhecido que contém a amostra.

Ambos os métodos apresentam vantagens e desvantagens. Por causa da usual alteração minúscula da massa, associada à captação do hidrogénio, a maioria dos métodos gravimétricos tende a cingir-se a amostras com uma massa bastante reduzida. Embora esta restrição seja um pró para a medição de nanoestruturas ou para películas, isso também amplifica as perturbações criadas pela inclusão de impurezas.

⁶ A técnica é quase sempre referida como volumétrica. Para ser absolutamente correcto o termo utilizado deveria ser manométrico, uma vez que a absorção é quantificada monitorizando a variação de pressão e não do volume.

Como complemento, existem também técnicas de temperaturas programadas, conhecidas como dessorção de temperatura programada (TPD⁷) ou espectroscopia térmica da dessorção (TDS⁸), que tanto podem ser efectuadas pelo método gravimétrico como pelo volumétrico. O termo TPD é normalmente preferido porque na realidade não se trata de um método espectroscópico. O princípio de funcionamento implica o aquecimento controlado da amostra seguido pela medição da quantidade de hidrogénio libertada. O TPD e os seus variantes podem ser realizados utilizando aparelhos equipados com um espectrómetro de massa, em que o sinal do espectrómetro é utilizado para determinar a quantidade de hidrogénio libertada num sistema com fluxo [32].

1.6.1. Método gravimétrico

O método gravimétrico utiliza as alterações de massa, registadas numa balança, para determinar as concentrações e as propriedades de um material. Os sistemas que utilizam o método gravimétrico normalmente são configurados com um fluxo atravessando directamente a câmara de amostra (*flow-through system*), sendo que, distinguindo-se do método volumétrico, existe um outro orifício de saída pela câmara.

A massa medida pelo método gravimétrico é por vezes considerada uma medida directa. A consideração é incorrecta pois a medição resulta de um balanço de forças: a gravidade, a impulsão e forças associadas com perturbações mecânicas e convecção de fluidos. A resultante é muitas vezes denominada de “peso aparente da amostra” ou “massa aparente” (quando for retirada a sua componente gravítica). Esta denominação serve para distinguir a massa real da massa efectivamente medida (aparente). Para apurar a massa real (da qual calculamos a concentração), é necessário contabilizar e minimizar as forças perturbadoras ao valor real. A impulsão pode ser calculada conhecendo a densidade estrutural do material enquanto os amortecimentos de vibração podem atenuar as forças mecânicas. Forças de convecção livre e forçada são causadas pela alteração de pressão durante a carga/descarga e gradientes térmicos, respectivamente, mas são de natureza transitória. Muitas vezes o método gravimétrico também utiliza fluxos constantes e por isso acarretam forças de arraste que têm de ser contabilizadas. A sensibilidade da balança tem que ser escolhida tendo em conta outros *trade-offs* inerentes ao processo.

Depois de contabilizados e compensados todos estes intervenientes, quando as condições termodinâmicas dentro da câmara de pressão são forçadas a variar, as alterações verificadas na sua massa são atribuídas à sorção de hidrogénio pelo material [16].

⁷ Do inglês “*temperature-programmed desorption*”

⁸ Do inglês “*thermal desorption spectroscopy*”

1.6.2. Método Volumétrico

O método volumétrico, para medir a sorção de hidrogénio em sólidos, deve a sua popularização a um químico alemão de seu nome Sieverts (com artigos publicados entre 1908 e 1943 em revistas científicas alemãs). A técnica por ele implementada, permanece actual para medir o mecanismo físico dos três tipos mais importantes de materiais em estado sólido de armazenamento de hidrogénio que são:

- dissolução de hidrogénio em metais e subsequente formação de hidretos metálicos intersticiais;
- formação de hidretos compostos e complexos a partir de hidrogénio em estado gasoso e reagentes sólidos;
- formação de películas superficiais em materiais.

Embora o trabalho de Sieverts apenas se tenha restringido ao primeiro caso (a dissolução de hidrogénio em metais), um aparelho que meça o consumo e libertação de hidrogénio por um método volumétrico é chamado coloquialmente de “método Sieverts”. Este método diz-nos que qualquer variação na pressão, que não possa ser relacionada com alterações de temperatura, deve-se à absorção ou dessorção de hidrogénio pela amostra. Os materiais que armazenam hidrogénio são normalmente extremamente reactivos; muitos são até sensíveis ao ar e adquirem impurezas rapidamente.

Os métodos volumétricos permitem uma gama variada de tamanho de amostras, mas introduzem a dificuldade do controlo de pressão. Uma outra vantagem deste método será também a capacidade medir directamente o volume real de uma amostra de formato irregular, tal como um pó, independentemente do tamanho do grão ou da densidade da malha [33].

1.7. Tipos de medição

Existem dois tipos principais de medição da performance dos materiais que armazenam hidrogénio; cinética e curvas de PCT (Pressão-Concentração-Temperatura). O principal método é o cinético visto que todos os outros derivam dele ou seja, são medições cinéticas individuais [16].

1.7.1. Cinética

A cinética é a relação entre a concentração e o tempo de uma amostra. O registo da cinética implica a monitorização contínua ou frequente das leituras de uma reacção química ou física para determinar os seus rácios ou taxas de evolução. No nosso caso é utilizada para observar a taxa de variação de hidrogénio na amostra depois de o estado de equilíbrio ser perturbado. Esta perturbação é conseguida através da alteração do estado termodinâmico do ambiente em que a amostra se encontra, impelindo-a a absorver ou libertar hidrogénio até estabilizar num novo estado de equilíbrio.

Nos métodos gravimétricos e volumétricos as condições são geralmente de temperatura fixa para construção de linhas isotérmicas, pelo que o desequilíbrio é forçado através da alteração de pressão. Esta condição é normalmente estabelecida por compatibilização com as curvas PCT, devido ao profundo efeito da temperatura no carácter cinético de quase todos os materiais [33].

Algumas características fundamentais comuns a quase todas as medições cinéticas são:

- O grau de perturbação ao equilíbrio, é a origem da cinética num qualquer material: grandes perturbações originam grandes variações ao nível da concentração de hidrogénio, enquanto pequenas também representam pequenas variações de concentração;
- A taxa de variação da concentração de hidrogénio numa amostra é maior no início de uma medição cinética, quando a amostra se encontra num estado algo distante do equilíbrio com o ambiente que a rodeia.
- A distância para com o equilíbrio diminui, consoante o hidrogénio é absorvido pela amostra, sendo que a taxa de absorção diminui assim que a amostra atinge uma concentração de equilíbrio independente do tempo [33].

Millet [34] fala ainda de ⁹PIS. Este processo oferece a possibilidade, a partir de dados em bruto da cinética, de analisar os mecanismos de sorção estando acoplado ao aparato clássico de Sievert. Utilizando o PIS, a informação da cinética não é apenas uma medida do rácio global da reacção, mas os diferentes passos da sorção são postos em evidência e os valores de parâmetros individuais são depreendidos. O PIS é então uma ferramenta espectroscópica que pode ser utilizada para analisar os processos, de superfície ou no corpo, em sistemas de interface sólido/gasoso.

⁹ PIS - “*Pneumatochemical impedance spectroscopy*” do português: espectrometria de impedância pneumatoquímica.

1.7.2. PCT (Pressão – Composição – Temperatura)

As curvas PCT são dos métodos de medição mais comuns da literatura académica quando falamos de armazenamento de hidrogénio. Neste caso, a composição é sinónimo de concentração. As curvas PCT também conhecidas como PCI (Pressão – Composição – Isotérmica) pois são tomadas em condições isotérmicas, o que permite a redução do número de variáveis, com a apresentação da relação entre concentração e pressão num gráfico.

Uma medição PCT é uma colectânea de pontos que representam a pressão, composição, temperatura de uma amostra em equilíbrio e que relacionam a influência das variáveis termodinâmicas na concentração. O efeito da temperatura nas propriedades de armazenamento de hidrogénio pode ser determinado comparando curvas isotérmicas PCT a temperaturas diferentes. Uma vez que as curvas PCT representam uma amostra em equilíbrio, estas podem ser utilizadas para determinar as propriedades termodinâmicas de um material capaz de armazenar hidrogénio. Infelizmente, a interpretação de dados das curvas PCT é relativa e tem de ser vista em perspectiva, uma vez que o estado puro de equilíbrio é difícil de se obter.

O ciclo para medição da PCT no método volumétrico: o estado de equilíbrio de uma amostra é perturbado por uma variação da pressão no sistema, sendo-lhe permitido atingir um novo equilíbrio através de um processo dinâmico representado por uma medição cinética. O último ponto de dados de cada cinética, o que representa a maior proximidade ao equilíbrio, fornece um único valor de concentração de hidrogénio, pressão e temperatura em equilíbrio. Este processo é repetido, a uma temperatura fixa, até que existam pontos de dados suficientes para construir uma curva PCT. Neste caso, uma medida PCT pode ser vista como uma série cumulativa de medições mini-cinéticas [16, 35].

1.8. Considerações experimentais

Nesta secção é apresentado um léxico base para auxílio à compreensão do tópico. Posteriormente é feito o levantamento e análise das possíveis fontes de erro.

1.8.1. Precisão e exactidão

A precisão de uma medida demonstra a sua capacidade de reproduzir um resultado. Esta característica é definida pelo desvio padrão das medições de uma mesma amostra, ou seja, quanto maior o desvio padrão menor a precisão. Sendo então dependente de números ou quantidades define-se como uma medida quantitativa.

A precisão, por ser um termo geral, tem ainda duas medidas que a subdividem:

- ✓ A repetibilidade, que é uma medida de proximidade da concordância entre os resultados de medições sucessivas efectuadas sobre as mesmas condições de medição, sendo estes o operador, o equipamento utilizado, a sua calibração e as condições da experiência (humidade, temperatura, etc...).
- ✓ A reprodutibilidade é uma medida de proximidade da concordância entre os resultados de medições sucessivas efectuadas sobre condições de medição alteradas, ou seja, afectado pela alteração em qualquer um dos factores acima descritos. Deste modo, reprodutibilidade define uma medida para comparar experiências que utilizem diferentes investigadores, amostragens ou equipamentos.

A exactidão de um instrumento, ou de uma medida em particular, representa a sua capacidade de fornecer um valor próximo da realidade. Como o valor real nunca pode ser conhecido, podemos dizer que esta definição atribui uma medida qualitativa e, embora ela possa ser “alta” ou “baixa”, nunca poderá ter um valor específico. Uma pequena chamada de atenção para o facto de uma boa repetibilidade não significar uma boa exactidão. A figura 17 mostra-nos este conceito através do paralelismo com o tiro ao alvo [16].

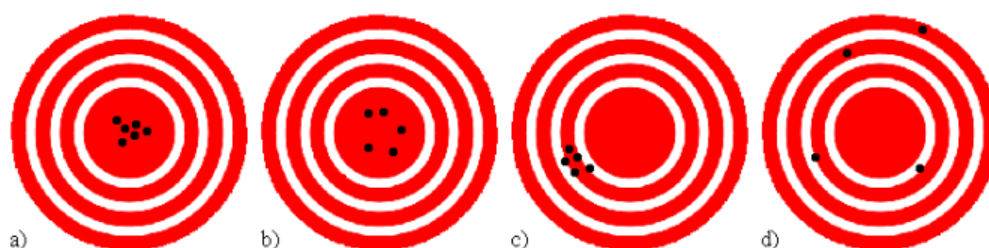


Figura 17 – Representação gráfica da precisão e exactidão:

- | | |
|--|--|
| a) boa precisão e boa exactidão | b) má precisão e boa exactidão |
| c) boa precisão e má exactidão | d) má precisão e má exactidão [16]. |

1.8.2. Controlo de temperatura

No decorrer de qualquer processo de sorção existe sempre uma alteração de temperatura associada. A monitorização e controlo da temperatura são extremamente importantes em toda a gama de pressões e temperaturas da experiência. Regra geral, em medições isotérmicas, o quanto mais afastado a temperatura a medir estiver da ambiente, ou quanto maior for a diferença de temperatura entre o ponto a medir e o resto do aparato experimental, maior é a probabilidade de haver problemas com gradientes térmicos. Por consequência, as leituras de sorção que serão mais afectadas por este fenómeno serão as que utilizarem N_2 líquido e as que utilizem altas temperaturas. No entanto, o factor que introduz um erro mais considerável nas medições é a incorrecta colocação do termopar na amostra e a sua deficiente calibração.

O guião da ¹⁰IUPAC sugere que, para aparatos que utilizem azoto líquido, volumes com uma quantidade apreciável de gás devem ser uniformemente regulados para uma incerteza de $\pm 0,1$ °C no máximo. O guião enfatiza ainda a necessidade de todo o aparato estar a uma temperatura constante.

Contudo, independentemente da incerteza estimada na medição, o ponto importante não é como um único sensor monitoriza a temperatura num ponto único mas sim o quão bem a temperatura medida representa a uniformidade da temperatura ao longo do aparelho.

O problema dos “cold or hot spots”, onde parte do aparelho estará a uma temperatura diferente do resto, e portanto induzindo medições erradas no método volumétrico, foi também contemplado no guião do IUPAC. No método gravimétrico as medições não serão tão afectadas pois a quantidade de hidrogénio absorvido não depende da existência de condições isotérmicas [36].

1.8.3. Medição da temperatura da amostra

A possibilidade de haver isolamento térmico na amostra, em algum período da actividade experimental, é uma das grandes fontes de erro possíveis nesta tese. Simulações computacionais e medições directas foram feitas para controlar esta variável.

Na técnica volumétrica o sensor de temperatura tem a possibilidade de estar em contacto directo com a amostra durante a medição, enquanto que no método gravimétrico o sensor apenas poderá ser colocado na sua vizinhança. Por esta razão o método volumétrico pode ser ligeiramente mais exacto nas medições.

Durante a alternância entre fluídos de trabalho, que possuem diferentes condutividades térmicas, é necessário garantir que haja troca de calor entre a amostra e o exterior.

¹⁰ IUPAC – “*International Union of Pure and Applied Chemistry*” em Português: União internacional de química pura e aplicada.

Valores típicos de condutividade térmica dos fluídos utilizados no aparato experimental: hidrogénio ($0,1971 \frac{W}{m \cdot K}$), hélio ($0,1574 \frac{W}{m \cdot K}$), azoto ($0,0275 \frac{W}{m \cdot K}$) e ar ($0,0190 \frac{W}{m \cdot K}$) [36].

1.8.4. Efeitos térmicos da amostra

Qualquer processo de sorção terá uma alteração na sua temperatura associada, sendo ela endo ou exotérmica. No caso dos hidretos, os efeitos exotérmicos da absorção do hidrogénio podem ser severos. Este é um facto bastante conhecido que tem relação com a medição da sorção cinética em hidretos intermetálicos e já foram sugeridas e implementadas medidas para absorver esta libertação de energia [12, 37].

Durante a determinação das isotérmicas não haverá uma grande variação na exotermia, pois o processo avança por degraus, o material não é abruptamente carregado e por fim porque normalmente o volume da amostra é diminuto. Ainda assim podem ocorrer alterações significativas, e é importante que haja uma correcta monitorização do processo e que seja permitido à amostra poder retornar à sua temperatura, escolhida no processo experimental, depois de cada aumento de pressão. Este aquecimento e arrefecimento da amostra irá certamente modificar a curva isotérmica, devido à realização de ciclos de micro-histerese e outros processos, mas não devem afectar grandemente as medições de absorção, embora esta seja dependente do material.

Como regra geral, o calor da reacção será dissipado mais rapidamente no método volumétrico pois a amostra estará em contacto com as paredes do aparelho. No método gravimétrico a amostra encontra-se suspensa num prato da balança, num volume relativamente grande. No entanto, isto não deverá afectar a precisão das medições, é apenas importante deixar a temperatura da amostra regressar à temperatura original antes de calcular um ponto da isotérmica [36].

1.8.5. Estado de equilíbrio

À semelhança do equilíbrio atingido no cálculo da isotérmica também é importante uma medição da concentração de hidrogénio sempre que o equilíbrio é restabelecido. Em absorventes microporosos, a absorção de hidrogénio processa-se pela sua difusão através da rede porosa, até que um nível de equilíbrio seja atingido (de modo a que não haja um gradiente significativo de concentração ou pressão através da amostra) [38]. No caso dos hidretos, podem ocorrer vários processos, incluindo a difusão de átomos de hidrogénio através de uma solução sólida alfa ou hidretos (fase beta), ou através de uma transição de fase com nucleação e crescimento associados. Em todos estes casos e seguindo o método volumétrico, o ensaio pode ser monitorizado através da variação de pressão. O período de monitorização será diferente dependendo do material utilizado. Este facto deve ser

tida em conta, sendo que o tempo de monitorização também é influenciado pelo percurso da curva isotérmica usada [7, 36].

1.8.6. Tamanho da amostra

Existem diversas maneiras em que o tamanho da amostra influencia os resultados. A situação mais pertinente é quando a amostra não atinge o volume necessário para o limite inferior de detecção dos instrumentos de medida utilizados. O tamanho ideal de uma amostra, para teste à absorção, será entre 20 e 50 m² de área superficial para o método volumétrico.

Conforme foi mencionado anteriormente, na absorção e desabsorção os processos térmicos envolvidos são exotérmicos e endotérmicos respectivamente, e uma vez que o tamanho da amostra poderá ter efeitos na temperatura do sistema, a utilização de uma amostra muito grande, em comparação com o volume de todo o sistema, pode influenciar a temperatura do mesmo.

A análise volumétrica é a mais versátil neste campo. No entanto, amostras com uma massa na ordem da 1mg apresentam já problemas devido à pequena alteração de pressão. Clemens [39] mostra-nos como refinar medições nesta gama e consegue detectar variações na massa de hidrogénio até 3 µmg.

Uma outra consideração a ter é a do tamanho médio do grão da amostra. É bastante usual haver um tratamento prévio da amostra no método de ¹¹“ball-milling” onde é aumentado a área de fronteira do metal [21, 40].

1.8.7. Controlo de pressão

A pressão máxima de serviço encontrada em ensaios de aparelhos Sievert foi de 700 Bar [41]. Nas actividades experimentais da presente dissertação a pressão máxima utilizada foi de cerca de 30 Bar. As razões de tal discrepância são múltiplas: um dos objectivos da tese é a de melhorar o aparato experimental, pelo que se revela necessário a utilização de uma pressão semelhante à dos trabalhos (teses) anteriores para comparação de resultados. Uma outra razão, e não menos importante, são as preocupações com as condições de segurança laboratorial. Tornar-se-ia muito perigoso aumentar a pressão de trabalho sem alterar profundamente as protecções ao operador.

Embora a sorção do hidrogénio seja medida devido a diferenças de pressão, esta pode ser mantida de forma quasi-estática com razoável precisão. Isto é conseguido através da utilização de uma câmara de referência vazia conectada com a câmara do porta-amostras através de uma válvula. Durante a medição da absorção de hidrogénio, a câmara de

¹¹ “ball-milling” em português: tratamento erosão por esferas (grenalhagem).

referência é mantida a uma pressão mais alta do que a câmara da amostra. Este diferencial de pressão serve para a câmara de referência fornecer pequenos incrementos de pressão à câmara da amostra e para se proceder ao seu registo [33].

1.8.8. Activação da amostra (hidreto)

A activação é o termo referente aos primeiros ciclos de hidretação de um composto intermetálico, durante o qual a amostra é gradualmente pulverizada em finas partículas.

Os materiais para atingirem um máximo de sorção de hidrogénio necessitam quase sempre de uma activação. Esta pulverização, no caso do LaNi₅, é induzida pela precipitação de uma fase do hidreto com parâmetros de malha maiores do que a do composto intermetálico. O processo envolve assim a fractura interna da malha metálica aumentando a superfície de contacto do absorvente.

No caso do LaNi₅ a activação consistiu em submeter a amostra ao vácuo durante o aquecimento. No procedimento experimental este processo é explicado detalhadamente. A facilidade com que o hidrogénio entra na liga depende de vários factores, da estrutura superficial, da presença de espécies catalíticas e ainda da presença de filmes superficiais. A activação requer uma energia extra para superar essas barreiras superficiais no material da amostra, nomeadamente películas de óxidos. É então esta a função do aumento de temperatura na activação, o de fornecer energia extra para expulsar qualquer óxido da superfície metálica.

Logo após o primeiro ciclo de hidretação devem ser assinaláveis várias alterações na estrutura do LaNi₅. As alterações macroscópicas clássicas vão desde o aumento expressivo da solubilidade do hidrogénio na fase alfa, redução da pressão do planalto na subsequente absorção do hidrogénio e ao aumento da energia armazenada na matriz [34,42].

1.8.9. Pureza do gás

A pureza do gás utilizado é um factor fulcral para a qualidade de resultados, sendo que a fonte de abastecimento deverá ter o maior grau de pureza possível. A filtração do gás também é de extrema importância, especialmente quando a conexão entre a botija de gás e o aparelho Sievert não é directa. No caso do presente trabalho experimental a ligação foi directa, garantindo-se assim o cumprimento dos valores mínimos de pureza do hidrogénio exigidos, razão pela qual não foi aplicado nenhum filtro.

A fonte de hidrogénio consistiu numa botija com pressão máxima de 200 bar. O nível de impurezas é de 3¹² ppm para H₂O, 3 ppm para O₂ e 0,5 ppm para o CnHm.

¹² Ppm – Partes por milhão.

O nível de pureza, certificado pelo fabricante, é de $\geq 99,999\%$ sendo superior ao requerido por padrão de 99,99% para o método volumétrico [43].

1.8.9.1. Resistência a impurezas

A resistência a impurezas apresenta-se como uma propriedade bastante importante por afectar directamente o rendimento do hidreto. Esta característica é ainda mais importante para aplicações que renovem o fornecimento de H_2 para cada ensaio, como é o nosso caso, onde novas impurezas são introduzidas no sistema a cada novo ciclo. Dependendo da combinação da liga com as impurezas poderão ocorrer diversos tipos de malefícios:

- > *Envenenamento* – verificando-se uma perda muito rápida da capacidade de armazenamento de hidrogénio, sem contudo ser afectada a cinética inicial;
- > *Retardamento* – a cinética é rapidamente perdida sem perda da capacidade de absorção;
- > *Reacção* – a impureza reage e corrói a liga metálica;
- > *Inócuo* – não são verificados estragos a nível da superfície do material mas ocorre uma perda da cinética, devido à formação de películas de gases inertes na superfície metálica. Esta barreira de gases causa problemas de difusão do hidrogénio no metal base.

O único tipo de danos que normalmente não são reversíveis são os produzidos pela reacção corrosiva com o metal base.

Uma elevada resistência a impurezas garante a estabilidade cíclica do hidreto, evitando a perda de reversibilidade e a deturpação de resultados [27].

1.8.10. Fugas

A detecção de fugas é um teste não destrutivo efectuado de acordo com os materiais e componentes do sistema, utilizando técnicas que não danifiquem as suas características ou performances. Verificar a selagem de um objecto implica a medição de um fluxo de gás através de fendas ou defeitos [44].

Para o nosso equipamento utilizamos testes em vácuo e em pressão (com gás inerte, hélio). O principal receio seria a existência de fugas através das válvulas, sendo que nesta eventualidade os erros acumulados aumentarão consideravelmente. No projecto do sistema o risco de fugas deve ser reduzido através da escolha de componentes com especificações adequadas, e limitando a movimentação da amostra (no caso de esta se

encontrar em pó) através da utilização de um sistema de filtragem e de contenção adequado.

1.8.11. Calibração

A precisão das medidas quantitativas depende de uma boa calibração. Esta operação incide sobre o aparelho Sievert e a amostra (separadamente). Para a medição exacta do porta-amostras, ou seja o seu volume de espaço morto, é utilizado hélio com um grau de pureza elevada. O gás para a calibração é preferencialmente o hélio pois não reage com os componentes do sistema Sievert e minimiza assim os erros de medição.

Para a verificação deste passo Hong Kim [42] insere na câmara de amostra um disco de aço inoxidável com a mesma massa da amostra. Um bom resultado indicará que não houve absorção de hidrogénio e serve como confirmação da qualidade da calibração com hélio.

Nas zonas em que a configuração da linha de gás não foi alterada, os valores da calibração de Raposo [7] foram adoptados.

1.9. Equações e métodos de cálculo utilizados

Nesta secção são analisados em detalhe os métodos de cálculo para as diferentes amostras.

1.9.1. Equação de van der Waals

Van der Waals foi um físico Holandês, com actividade no final do séc. XIX e início do séc. XX, que formulou equações que melhoraram substancialmente a descrição do comportamento de fluídos. A necessidade da fórmula proveio do facto de existirem medições que não coincidiam na perfeição com os valores fornecidos pela equação dos gases ideais, equação 5:

$$P * V = n * R * T \quad (5)$$

Esta equação relaciona a pressão e volume de um fluido com o seu número de moles, temperatura e com uma constante criada, denominada constante universal dos gases perfeitos. A equação dos gases ideais tem algumas inexactidões, como por exemplo, considera que um fluido terá volume nulo quando a temperatura se aproximar do zero absoluto. Na realidade, quando a temperatura diminui, gases reais liquefazem-se e depois tornam-se sólidos (influência de forças intermoleculares atractivas) nunca ocupando um

volume nulo (forças intermoleculares repulsivas), pois líquidos e sólidos são extremamente difíceis de comprimir.

Van der Waals procurou a razão entre a disparidade de resultados teóricos e práticos e descobriu que existiam umas forças de coesão entre as moléculas que não eram contabilizadas pela equação dos gases ideais. Estas forças, que não são ligações covalentes, são tão fracas que podem ser desprezadas a pressões e temperaturas perto das ambiente, mas que se tornam cada vez mais importantes ao nos afastarmos delas [7]. Podemos ver a equação de van Der Waals em baixo (equação 6):

$$p = \frac{n * R * T}{V - n * b} - a * \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (6)$$

1.9.2. Equação de estado para o LaNi5

A metodologia experimental do aparelho Sievert consiste na determinação da quantidade de hidrogénio absorvido por uma amostra, sendo que esta é geralmente muito menor do que a quantidade de hidrogénio disponível no sistema. É assim imperativo um cálculo do número de moles da maneira mais exacta possível, nas temperaturas e pressões da experiência. A equação 7 é a equação dos gases perfeitos com um parâmetro de correcção Z (factor de compressão na equação 8):

$$Z = \frac{V_m P}{RT} \quad (7)$$

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{ideal}} \quad (8)$$

Na equação 7 o V_m representa o volume molar real do gás e o outro seria o volume molar ocupado por um gás ideal. Quando na realidade o comportamento do hidrogénio se afastar do ideal, o factor de correcção Z ir-se-á afastar do valor 1. Para valores de Z menores do que 1 verifica-se uma predominância de forças atractivas; para valores de Z maiores do que 1 predominam então as forças repulsivas. A inexactidão da equação dos gases ideais é superior para altas pressões associadas a baixas temperaturas. Para exemplificação podemos observar a figura 18, onde é notável o desvio de Z da gravitação do valor unitário.

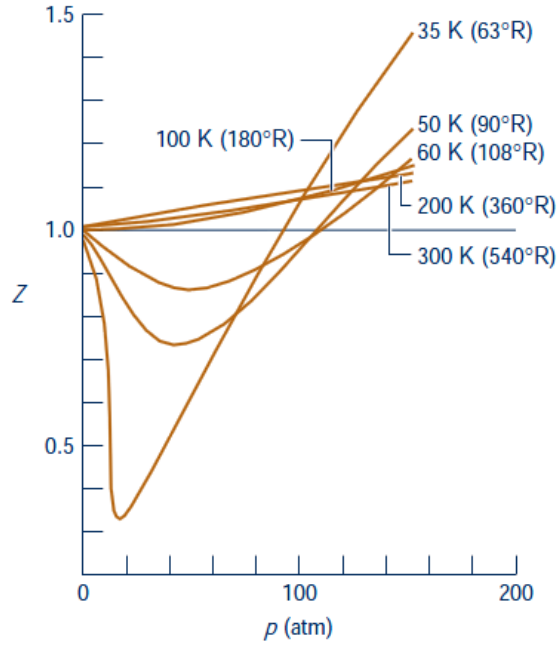


Figura 18 – Variação do factor de compressibilidade para cada isotérmica [45].

Um autor com vários artigos publicados, assim como referenciado por outros autores tais como Broom [32] e Wolverton [33], acerca do cálculo do Z foi Hemmes [46]. A equação 9 de Hemmes trata-se de uma modificação da equação de Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a(p)}{V_m^a}\right) * (V_m - b(p)) = R * T \quad (9)$$

A variável “ V_m^a ” representa o volume molar do gás com um factor de correcção alfa. A variável “a” relaciona-se com as forças de interacção intermoleculares e a letra “b” com o volume molecular, ambas são dependentes da pressão. A sua dependência em relação à pressão está descrita nas equações 10 e 11:

$$a(p) = e^{a_1 + a_2 * \ln(p) - a_3 + a_4 * \ln(p)} \quad (10)$$

$$b(p) = \begin{cases} \sum_{i=0}^8 b_i * \ln(p)^i & \text{para } p \geq 100 \text{ bar} \\ b(100) & \text{para } p < 100 \text{ bar} \end{cases} \quad (11)$$

A variável “ α ” da equação 9 é calculada pela equação 12:

$$\alpha(T) = \begin{cases} \alpha_0 + \alpha_1 * T + \alpha_2 * T^2 & \text{para } T \leq 300 \text{ K} \\ a(300) & \text{para } T > 300 \text{ K} \end{cases} \quad (12)$$

A tabela 4 apresenta os valores dos coeficientes para as equações 10,11 e 12:

Tabela 4 – Coeficientes da fórmula de Hemmes [46].

α_0	2,9315	a_1	19,599
α_1	$-1,513 * 10^{-3}$	a_2	-0,8946
α_2	$4,154 * 10^{-6}$	a_3	-18,608
		a_4	2,6013
b_0	20,285		
b_1	-7,44171	b_5	-0,12385414
b_2	7,318565	b_6	$9,8570583 * 10^{-3}$
b_3	-3,463717	b_7	$-4,1153723 * 10^{-4}$
b_4	0,87372903	b_8	$7,02499 * 10^{-6}$

Com a equação 9 podemos obter um novo valor para o factor de compressão e subsequente número de moles. Na prática a fórmula utilizada não foi esta mas a equação 13. O objectivo desta alteração é refinar os resultados seguindo a metodologia de Wolverton [33]. O autor apresenta-nos o cálculo de um polinómio bivariado de quinto grau com 21 termos (anexo A). A utilização da equação 13, à semelhança de Wolverton [33], para os ensaios com LaNi5 garante uma precisão de 0,36%. A equação 13 é aplicável a uma gama de pressões entre os 1-500 bar e um intervalo de temperaturas entre 200-1000 K.

$$Z(P, T) = \sum_{j=0}^5 \sum_{i=0}^5 c_{ij} * P^i * T^j \quad (13)$$

O factor de compressão permite-nos obter, com o auxílio da equação 7, o número de moles de hidrogénio.

1.9.3. Equação de estado para o carbono

A equação de estado utilizada para a amostra de LaNi5 permite-nos obter um elevado grau de refinação de resultados. O seu problema, logo assinalado por Wolverton [33], é que os seus termos foram calculados para um intervalo de temperaturas entre os 200 e

os 1000 K. Estes termos, criados para a equação 13 com o intuito de agilizar o cálculo do coeficiente de compressão, iriam apresentar um desvio não desprezável para a gama de temperaturas criogénicas (77 K).

As equações utilizadas para calcular o factor de compressibilidade foram então as de 9 até 12 com os coeficientes da tabela 4.

1.10. Medição do volume da amostra

Antes de iniciar a experiência procedeu-se obrigatoriamente à medição do volume da amostra. Esta medição foi efectuada utilizando um gás inerte He. Neste ponto há uma característica que nos distingue do ensaio de Wolverton [33] e que pode ter influenciado em grande medida a qualidade dos resultados obtidos, tanto neste cálculo como no do hidrogénio. Por razões de ordem funcional, foi inserida na câmara de amostra, lâ de vidro para filtrar o pó de LaNi5 do fluido de trabalho. Como a lâ de vidro é um material avulso e de difícil medida, a sua inserção veio acrescentar um erro de medição à experiência pela incerteza do seu volume.

O processo de medição da amostra necessitou de, inicialmente, serem colocadas a pressões distintas e arbitrárias a câmara da amostra e câmara de referência. A válvula de partição é então aberta.

Utilizando $n_{aberto} = n_{sc} + n_{ref}$ e a equação 7 obtemos a equação 14:

$$\frac{V_{aberto} * P_{aberto}}{Z_{aberto} * R * T} = \frac{V'_{sc} * P_{sc}}{Z_{sc} * R * T} + \frac{V_{ref} * P_{ref}}{Z_{ref} * R * T} \quad (14)$$

Aquando da inserção da amostra e da lâ de vidro, o porta-amostras viu reduzido o seu volume disponível para o gás. Este novo volume do porta-amostras é dado por $V'_{sc} = V_{sc} - V_{sample}$. Depois de aberta a válvula de partição todos os volumes se fundem num único, denotado por V_{aberto} .

1.11. Rácio do volume do sistema em relação à amostra

No aparelho volumétrico o rácio de volume entre o sistema e amostra é importante. O volume total do sistema deve ser pequeno o suficiente para que a quantidade total de hidrogénio absorvido cause uma diferença de pressão entre final e inicial significativamente maior do que a incerteza do manómetro. Os manómetros têm um erro

associado e para o minimizar é prática comum maximizar a diferença de pressão do sistema entre a inicial e final. Deste modo, o erro do equipamento de medição torna-se (em termos relativos) tanto mais baixo quanto mais alto forem estas diferenças.

À amostra também importa ser o mais pequena possível para os seus processos térmicos de exotermia e endotermia não influenciarem significativamente a temperatura do sistema, acrescentando assim um erro ao ensaio.

Uma boa conjugação dos dois volumes é fulcral para uma minimização dos erros nos ensaios. Cada tipo de amostra implica um volume diferente, sendo que um material com conhecido elevado rácio de absorção necessitará de uma amostra menor do que um menos “absorvedor”. Uma amostra com baixo rácio de absorção necessitará de uma maior massa para a sua queda de pressão ser “notada” pelo equipamento de medição [47, 48].

1.12. Limitações técnicas da experiência

O aparelho Sievert foi construído com o intuito de possibilitar a realização de experiências a pressões e temperaturas muito díspares.

Para o caso do LaNi₅ a temperatura máxima de ensaio não deverá nunca exceder os 100°C para as pressões utilizadas. Podemos retirar esta conclusão do gráfico de van’t Hoff (figura 14). Este gráfico indica a maximização da zona de planalto para os respectivos metais, sendo esta a zona mais interessante para a amostra (absorção reversível).

A nossa pressão máxima será 45 bar para manter razoáveis condições de segurança no laboratório. O aparelho Sievert, incluindo a câmara de amostra, foram projectados para aguentar no máximo 100 bar. Pelo facto de existirem apenas ensaios registados (neste aparelho) com um máximo a 45 bar e por razões de risco para o operador, foi decidido não ultrapassar este tecto de pressão. Além disso a simulação computacional à resistência mecânica do porta-amostra foi feita com o invólucro protector em Amaral [35], sendo que os testes com carbono são efectuados sem esse invólucro.

2. Projecto

Neste capítulo é dado a conhecer em detalhe a disposição e componentes do aparelho Sievert e de todo o aparato criado para controlo da experiência.

2.1. Circuito do gás e suas secções

O circuito do fluido de trabalho (figura 19) manteve-se no seu geral inalterado desde a sua última modificação. As pequenas alterações que se efectuaram foram de carácter funcional, reparação de pequenas avarias e implementação de um novo método para medição da temperatura da amostra. Não houve alteração no percurso do fluido de trabalho em si. O circuito pneumático pode ser consultado no anexo B.

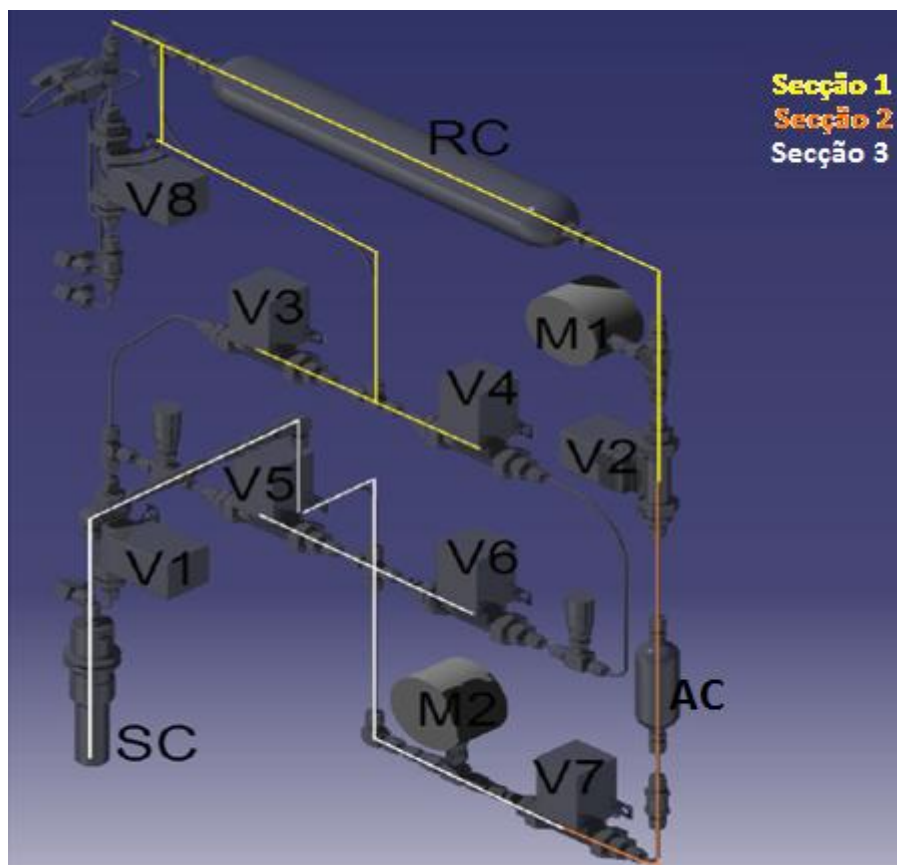


Figura 19 – Circuito de gás, válvulas (V), manómetros (M), câmara de referência (RC), câmara de amostra (SC) e câmara de admissão (AC) [7].

Do circuito, para além da parte visível com as três câmaras (RC, SC e AC), as 8 válvulas (V) e 2 manómetros (M), são ainda parte integrante a bomba de vácuo (e respectivo circuito controlador), dois termopares que funcionam em simultâneo durante a experiência (e respectiva caixa de circuito), 2 válvulas redutoras de caudal e um forno tubular vertical.

2.1.1. Secção 1

Esta secção fornece os meios para quantificar a quantidade de hidrogénio injectada no sistema. É daqui que parte o gás a uma pressão superior à câmara de amostra (absorção). É nesta zona que se encontra o manómetro M1. Acoplado à câmara de referência está também um dos termopares.

2.1.2. Secção 2

Esta secção é muito importante, especialmente no início da absorção, pois fornece a pressão de teste. O seu volume é rigorosamente conhecido uma vez que a câmara de admissão (AC), da qual faz parte, tem a finalidade de evitar os picos de pressão no manómetro 2 descobertos por Amaral [35].

2.1.3. Secção 3

A secção três tem a câmara de amostra e o segundo manómetro (M2), o qual fornece a pressão em conjunto com o M1. Está também aqui localizado o segundo termopar. Esta será a secção mais mencionada na dissertação.

2.2. Circuito electrónico para monitorização dos termopares

A monitorização da temperatura da amostra e da câmara de referência foi feita através da utilização de termopares e dos seus sinais, interpretados por um microprocessador. A comunicação foi estabelecida desde o ponto a medir, atravessando o microprocessador e finalizando no computador (registo das leituras). É feita, nas próximas secções, a descrição de cada componente e alguma terminologia necessária para a compreensão do circuito. A utilização do microprocessador implicou a criação de um programa (software e linguagem próprias) e a sua integração com o *software* Labview.

2.2.1. Analógico e digital

É pelo facto de existirem diferenças entre estes dois termos que o utilizador não pode conectar directamente os termopares ao computador (computador só tem saídas digitais e o termopar é analógico). O sinal é convertido no microprocessador.

O sinal analógico é composto por um valor fixo em volts. Desde a sua origem até ao destino este pode sofrer muitas perturbações pela estática e tende a diminuir a qualidade com a distância percorrida. Geralmente, para ultrapassar esta barreira, são utilizados amplificadores. No entanto, o seu efeito é muitas vezes adverso pois também amplificam o ruído.

No caso do sinal digital este processa-se apenas por “pacotes” em binário. Esta comunicação está geralmente associada a uma maior rapidez, qualidade e suscita uma maior confiança. O sinal digital pode viajar longas distâncias sem que o padrão se altere ou degrade (podemos fazer um paralelismo com o código morse).

2.2.2. Termopares

Os princípios e a teoria destes componentes não foram descobertos por apenas uma pessoa num determinado momento. A descoberta do comportamento termoelétrico dos materiais é atribuída a T. J. Seebeck, em 1821. Seebeck descobriu que num circuito fechado, composto por dois fios de composição metálica distinta, uma corrente eléctrica fluirá se os pontos T_1 e T_2 estiverem a diferentes temperaturas (figura 20) [49].

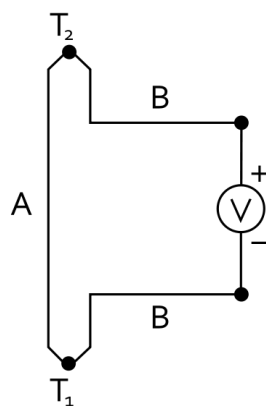


Figura 20 – Esquema do interior de um termopar [49].

O efeito Seebeck produz uma diferença de potencial entre dois condutores conectados (materiais diferentes) quando estão a diferentes temperaturas. Este efeito permite-nos

medir uma temperatura absoluta desde que calibrado (utilizando temperaturas referência) ou para medir diferenças de temperatura directamente.

Existem actualmente 8 tipos de termopares representados pelas letras: S, R, B, J, K, N, T e E. São também utilizadas na indústria combinações de tungsténio e rénio para altas temperaturas, atmosferas redutoras, inertes ou vácuo, mas ainda não lhes foram atribuídas letras. Os termopares utilizados na experiência são do tipo K e do tipo T. O primeiro tipo de termopar tem o seu termo-elemento positivo composto por Cromel, e o negativo por Alumel. Este termopar foi utilizado para os elementos exteriores ao porta-amstras. O de tipo T serviu apenas para as medições a temperaturas negativas em contacto com o fluido de trabalho. A sua composição divide-se por: termo-elemento positivo em Cobre e termo-elemento negativo em Constantan [50].

A utilização dos dois tipos de termopares foi necessária para a amostra de carbono (onde se utiliza azoto líquido). Tal como implementado por Chechetto [47], que para obter uma exactidão superior, inseriu um termopar dentro do porta-amstras. O fluido de trabalho é o hidrogénio (elemento redutor). Os fabricantes de termopares não recomendam a inclusão do seu equipamento do tipo K neste tipo de atmosferas, o do tipo T surgiu assim como a melhor escolha para o meio e gama de temperaturas utilizadas. A utilização do termopar de tipo K deveu-se ao facto de ser muito mais barato do que qualquer outro. A inserção do termopar no porta-amstras serviu para validar a simulação numérica.

O sinal enviado pelos termopares é analógico e anda na magnitude dos $\mu V / ^\circ C$. O valor deste sinal na realidade não é constante. Pode ser visto na figura 21 um gráfico com sinais de três tipos de termopares [50].

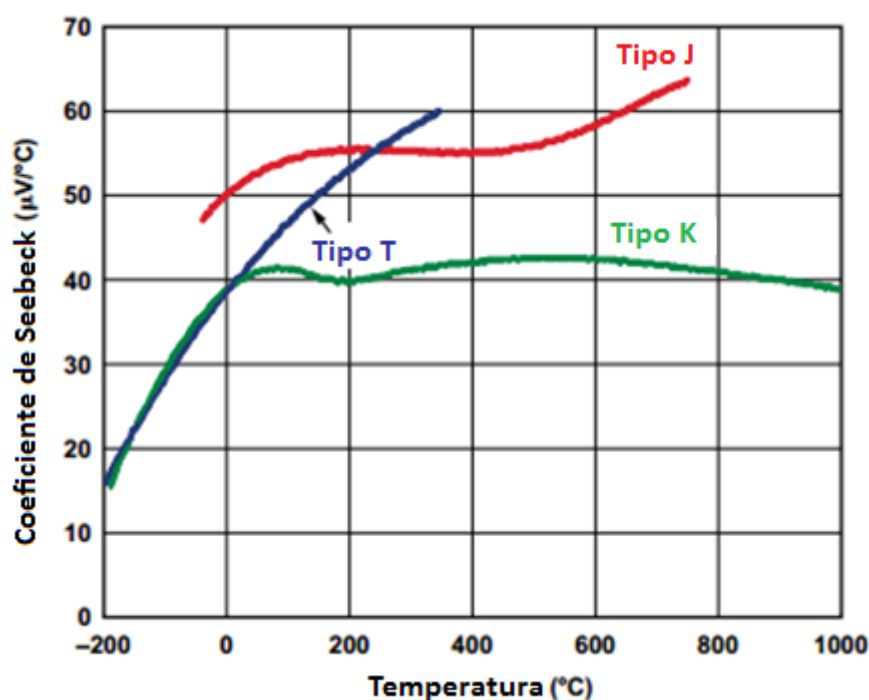


Figura 21 – Coeficientes de Seebeck de termopares tipo T, J e K [50].

2.2.3. Compensador de junta fria

Os termopares possuem duas terminações que normalmente estarão a temperaturas diferentes. A terminação do termopar que se coloca no ponto a medir é denominada, por convenção, de junta quente. A outra extremidade do termopar é a denominada junta fria pois, nos primórdios desta tecnologia, ela teria de estar imersa em água com gelo para o termopar medir não uma diferença de temperatura mas uma temperatura absoluta.

No nosso caso a medição mais interessante seria a de temperaturas absolutas.

A opção mais comum nos meios académicos para substituir a água com gelo é a colocação de uma das terminações do termopar, nomeadamente a junta fria (parte que está à temperatura ambiente), ligada com o compensador de junta fria (ver figura 22).

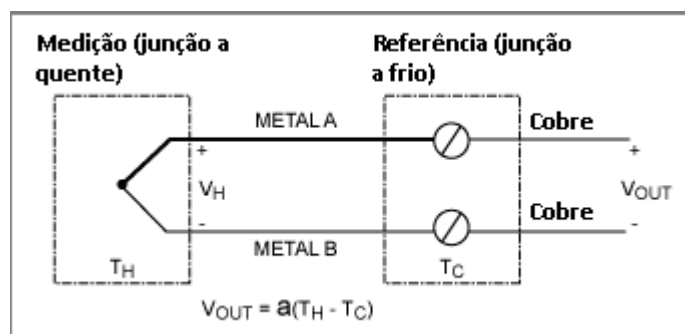


Figura 22 – Esquemática de um termopar acoplado ao compensador de junta fria (à direita) [51].

Esta configuração acrescenta um terceiro tipo de metal ao circuito (geralmente conhecido como metal intermédio). Neste caso as conexões da junção a frio com os dois metais do termopar serão de cobre, e representam dois novos pontos no nosso circuito. Estes dois pontos, desde que estejam à mesma temperatura, não vão afectar a voltagem do circuito, ou seja o V_{out} continua a ser função das diferenças de temperatura entre a junção a quente e a fria.

Com o método utilizando o compensador de junta fria, este faz automaticamente a compensação substituindo o frasco de água com gelo. Este processo é denominado de compensação de junta fria. O chip da Maxim utilizado, para além desta função, ainda faz de amplificador de sinal e detecta a sua própria temperatura enviando-a para o microprocessador.

Como a voltagem proveniente dos termopares é muito baixa para ser detectada pelo microprocessador, ele será amplificado pelo chip para os 3,3 Volts [52].

Características físicas do compensador utilizado no trabalho:

- Utilizamos dois MAX31855K e um MAX31855T;
- Compensa e digitaliza a voltagem dos termopares;
- Resolução de 0,25 graus a 14 bits
- Precisão de ± 2 °C no intervalo de temperaturas entre -200 e 700 °C [52].

2.2.4. Buffer não inversor (Philips HEF4050BP)

Este componente do circuito permite alterar a tensão do sinal. Apesar de haver duas fontes de voltagem fornecidas pelo microprocessador (uma a 3,3V e outra a 5V) e que alimentam o circuito, a saída digital do microcontrolador apenas suporta um nível de tensão de 5V e o amplificador suporta apenas 3,3V.

2.2.5. Condensador

O condensador possui uma característica única chamada efeito amortecedor. Este efeito reduz as oscilações de tensão num circuito. O circuito executa muitas transições de estado o que pode criar variações nas linhas de alimentação. Para evitar ruído implementaram-se dois condensadores na linha de alimentação. A operação dos componentes é assim tornada mais fiável.

A escolha de condensadores a incluir no circuito foi feita por sugestão e nos pontos indicados pelo fornecedor do compensador de junta fria, sendo estes:

- ✓ Condensador cerâmico de 10 nF entre os pinos T+ e T- de cada MAX 31855 para filtrar o ruído das linhas dos termopares.
- ✓ Condensador cerâmico de 0,1 μ F entre os pinos de Vcc e o GND para minimizar o ruído da fonte de alimentação [52].

O circuito construído para a monitorização dos termopares pode observado visto no anexo C.

2.2.6. O microcontrolador. Porquê Arduino?

Um microcontrolador é um circuito integrado que possui milhões de transístores (uma espécie de interruptor). Os transístores por sua vez são dispostos em linhas de alumínio minúsculas para armazenamento e manipulação de dados. Estes circuitos manipulam dados num certo padrão que pode ser programado pelo *software* de máquinas. Podemos fazer uma analogia com o corpo humano e dizer que o microcontrolador é o cérebro de um computador. No entanto a sua aplicação não é exclusiva para esse *hardware*, abrangendo um vasto leque de dispositivos.

O microcontrolador utilizado foi o Arduino Uno (figura 23).

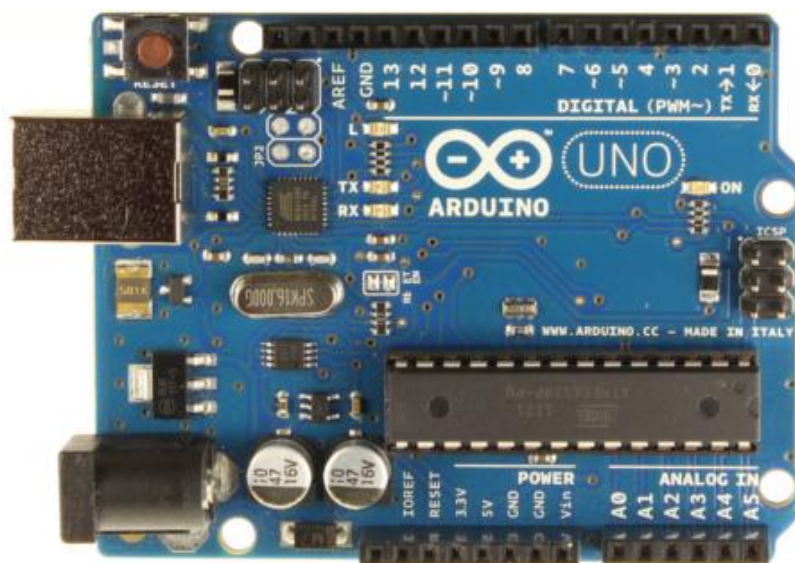


Figura 23 – Vista de topo de um Arduino Uno [53].

O Arduino é uma ferramenta que aumenta as potencialidades do nosso computador. É também uma plataforma computacional *open-source* em que podemos criar *software* e fazer o seu *upload* em segundos [53].

Foi escolhido este microcontrolador em detrimento dos seus rivais por:

- ✓ ser barato e bem referenciado pelos utilizadores;
- ✓ possuir muitas livrarias disponíveis numa profusão de sites na internet;
- ✓ ter um site muito completo com download gratuito do software de programação e com tutoriais para ensinar passo a passo a sua programação;
- ✓ o software do Arduino ser compatível com Windows, Linux e Macintosh;

✓ a sua programação (*open-source*) é acessível e intuitiva para quem tem apenas umas ténues luzes em C++ [53];

O Arduino possui 14 pinos de entradas/saídas digitais, 6 entradas analógicas, botão de reset, conexão USB para o computador e opção de alimentação com um transformador AC para DC [53].

O aspecto da nossa caixa com o circuito final pode ser vista na figura 24, onde é visível a saída USB acoplada ao arduino.



Figura 24 – Caixa com circuito de comunicação entre Pc e termopares.

2.2.7. Circuito eléctrico de controlo da bomba de vácuo

Foi também necessário construir um circuito (anexo D) para controlar o accionamento da bomba de vácuo através do programa em Labview. A figura 25 mostra-nos a caixa construída para esse efeito. A comunicação entre o computador e o circuito é feita por RS232.

Os componentes do circuito mais interessantes para análise são o MOC3041 e o BTA16.



Figura 25 – Caixa com circuito eléctrico para accionar a bomba de vácuo.

2.2.8. MOC3041

O MOC3041 é um díodo emissor de infravermelhos composto por ¹³AlGaAs. Este encontra-se acoplado a um detector de silício para efectuar a função de accionar um ¹⁴TRIAC através de uma voltagem nula. O objectivo de termos voltagem nula entre os dois conjuntos de pinos é a de proteger o sistema (computador) da alta voltagem. Como podemos ver na figura 26, não passa corrente de um lado do MOC3041 (pinos 1,2 e 3)

¹³ Al – Aluminium; Ga – Gallium; As – Arsenide. Traduzindo-se para alumínio – arsenieto de Gálio.

¹⁴ TRIAC – TRIode for Alternating Current. Em português: tríodo para corrente alterna.

para o outro (pinos 4,5 e 6). A consequência desta disposição é a de controlar um TRIAC que funciona a 220V de corrente alterna através de um sinal de 5V [54].

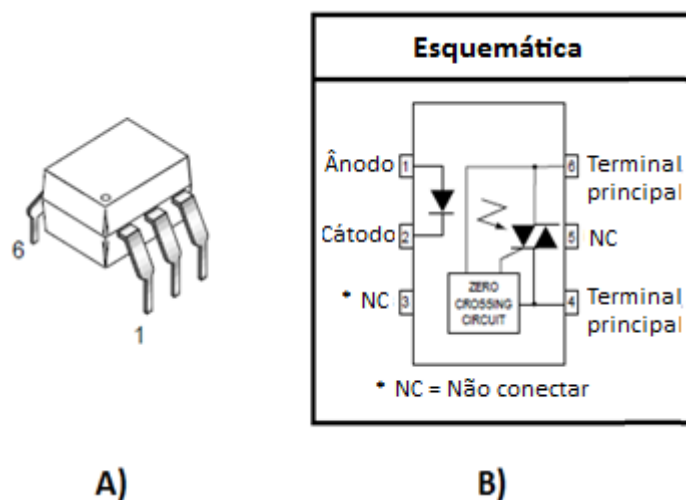


Figura 26 - a) Vista geral de um MOC3041 b) esquema do interior do MOC3041 [54].

2.2.9. BTA16

O BTA16 é um TRIAC (figura 27 a), tratando-se por isso de um componente electrónico equivalente a dois rectificadores controlados de silício ligados em antiparalelo (figura 27 b) [55]. As suas siglas significam:

- ✓ BT - diz-nos a série do TRIAC;
- ✓ A – significa que é isolado;
- ✓ O 16 indica-nos que a corrente é de 16 amperes em ¹⁵RMS.

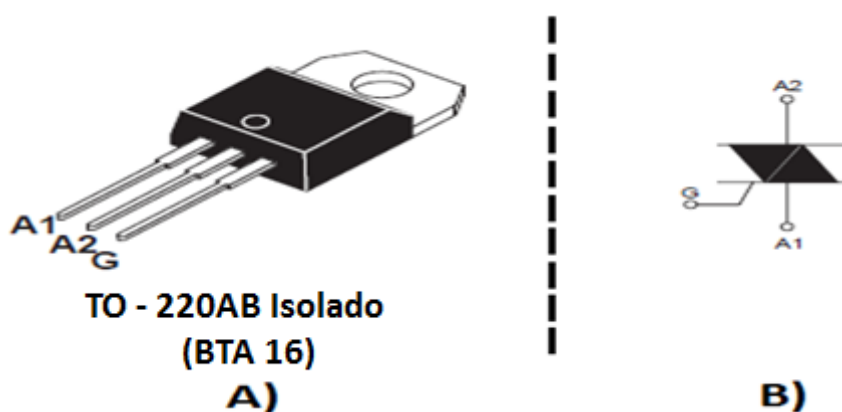


Figura 27 - a) Desenho de um TRIAC
b) Representação esquemática do interior de um TRIAC [55].

¹⁵ RMS – Root mean square – em português valor quadrático médio. Os 16 amperes são obtidos dividindo o pico da corrente por $\sqrt{2}$.

2.2.10. Software desenvolvido

O desenvolvimento de um *software* que permitisse agrupar, controlar e monitorizar todas as variáveis e equipamentos envolvidas foi crucial para o bom termo do projecto. A programação do mesmo não foi feita de raiz, mas partiu de projectos anteriores (Amaral [35] e Raposo [7]). Foram implementadas as modificações necessárias para efectuar o interface entre o novo *hardware* e o registo de dados. Houve a preocupação para apresentar um ambiente de trabalho composto apenas pelos controlos essenciais e com uma complexidade mínima. O resultado prático será proporcionar a um utilizador posterior um período de familiarização e aprendizagem mais reduzido. O interface gráfico pode ser visto na figura 28.

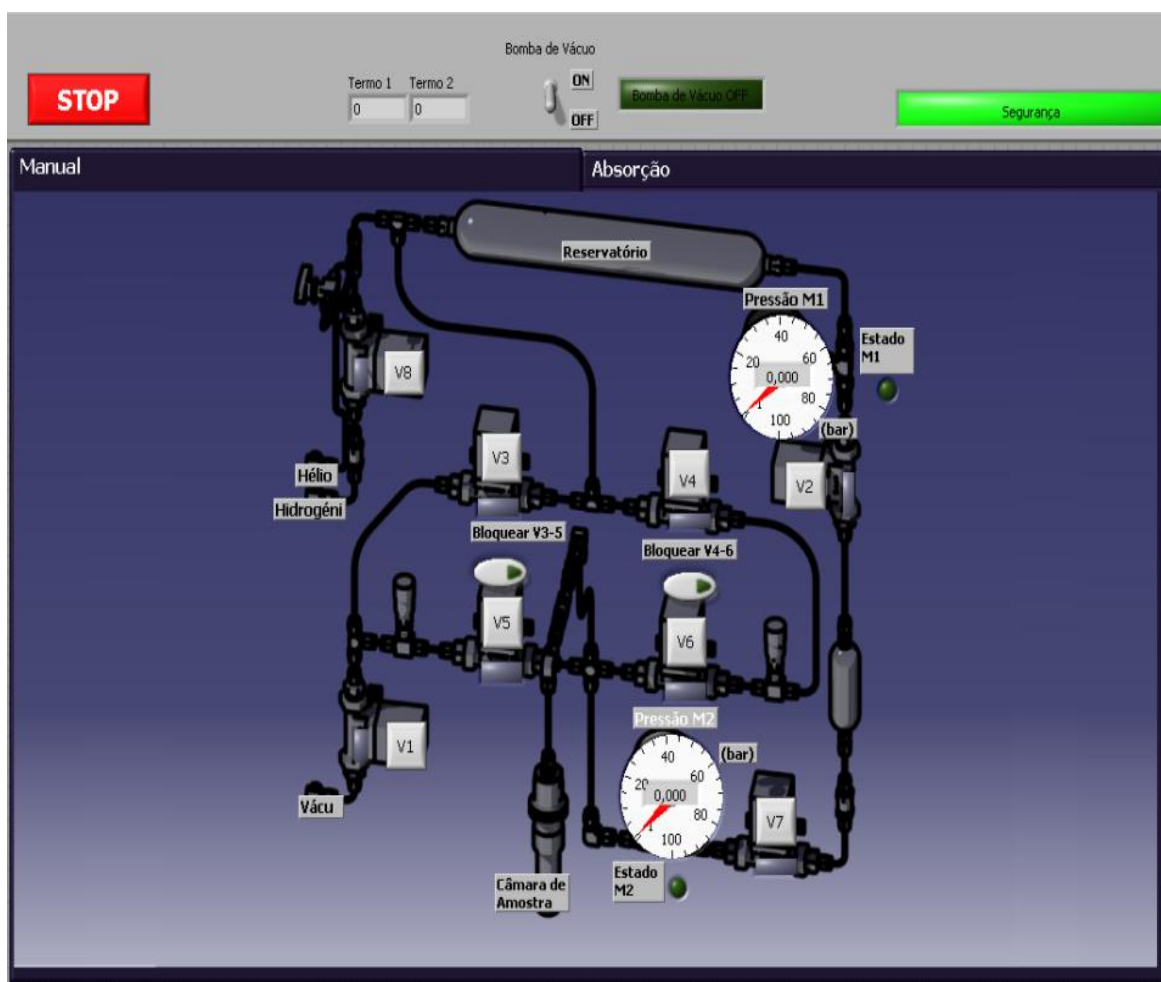


Figura 28 - Interface gráfico do programa em Labview.

2.2.11. Método de funcionamento para o LaNi5

As especificações e metodologias da preparação da actividade experimental do processo de absorção encontram-se nas secções seguintes. O procedimento experimental respeita a metodologia de Raposo e Amaral [7,35] e por isso não se aprofundará este tema.

2.2.11.1. Descrição da preparação aos ensaios

Durante a duração da experiência os dados são adquiridos e as operações são controladas automaticamente pelo computador do laboratório: o programa em Labview recolhe, em função do tempo, os dados de temperatura e pressão de termopares e manómetros.

A câmara de amostra é filtrada por lã de vidro inserida previamente para impedir que partículas da amostra saiam e entrem na tubagem pela acção do vácuo ou da força de arraste do fluido.

O circuito é pressurizado com He para a verificação de fugas sempre que exista uma manutenção periódica e para o cálculo inicial do volume da amostra.

2.2.11.2. Descrição do cálculo do volume da amostra e limpeza de impurezas

- ✓ Evacuar todo o sistema;
- ✓ Seleccionar a entrada de hélio no painel lateral do sistema e pressurizar o sistema com o gás a uma pressão arbitrária inferior a 10 bar nas secções 1 e 2 (através da abertura da válvula V8);
- ✓ Registrar o valor do manómetro M1;
- ✓ Proceder à abertura das válvulas V2 e V7 até a pressão estabilizar;
- ✓ Registrar o novo valor de M1;
- ✓ Calcular o volume da amostra com as diferenças de pressões;
- ✓ Abrir todas as válvulas à excepção da V1;
- ✓ Fechar a válvula V8 e abrir a V1 (bomba de vácuo em funcionamento).

2.2.11.3. Descrição do processo de activação do LaNi5

- ✓ Inserir a amostra na respectiva câmara;
- ✓ Ligar o forno previamente programado nos 100 °C e esperar a estabilização da temperatura;
- ✓ Ligar a bomba de vácuo e abrir todas as válvulas, à excepção da V1;
- ✓ Manter a amostra durante uma hora em vácuo e a essa temperatura;
- ✓ Desligar o vácuo e inserir hidrogénio a 35 bar na câmara de amostra;
- ✓ Manter a amostra a 100 °C e a uma pressão de hidrogénio de 35 bar durante uma hora;
- ✓ Deixar arrefecer a amostra até à temperatura ambiente a para a mesma pressão de hidrogénio (35 bar);
- ✓ Evacuar a secção 3;
- ✓ Repetir todos os passos à excepção do primeiro, para os 3 ciclos de activação.

2.2.11.4. Descrição do ensaio de absorção automático

- ✓ Evacuar a secção 2 a 10^{-3} bar com o objectivo de limpar qualquer impureza existente no circuito e para estabelecer o ponto de referência do cálculo da concentração;
- ✓ Proceder à insuflação do hidrogénio nas secções 1 e 2 do circuito a uma pressão $P_{RC}^0 = P_{AC}^0$, esta pressão é superior à pretendida no teste. RC indica câmara de referência e o AC a câmara de admissão.
- ✓ Accionar a válvula V7 durante apenas 1 segundo, libertando hidrogénio para a secção 3. É de extrema importância que V7 esteja aberta apenas nesta ordem de grandeza temporal devido a duas razões: a primeira é a de garantir uma pressão de gás inferior às secções 1 e 2, e a segunda razão tem a ver com o início do processo de absorção pela amostra assim que esta entra em contacto com H₂. Este início

imediatamente da reacção acarreta um erro de medição enquanto a válvula estiver aberta, pois não se conseguirá ter percepção da queda de pressão da secção 3. A pressão da câmara de amostra (P_{SC}^{eq}) é registada;

- ✓ No decorrer do processo de absorção a pressão na câmara de amostra irá flutuar entre dois intervalos $P_{SC}^{eq} - \Delta P$ e $P_{SC}^{eq} + \Delta P$. O ultrapassar deste valor mínimo na pressão implica nova injeção de hidrogénio até ao valor máximo, através do accionamento das válvulas V4 e V6 que separam as câmaras de referência e de amostra. O valor para o acréscimo de pressão, em concordância com literatura [48] é de $\Delta P = 5\% \times P_{SC}^{eq}$. Este processo é repetido até ser atingido o estado de equilíbrio com a saturação do material.

2.2.12. Método de funcionamento para o carbono activado

As especificações e metodologias da preparação e da actividade experimental para o processo de absorção estão de acordo com Zlotea [29] e seguem nos pontos seguintes:

2.2.12.1. Descrição da preparação dos ensaios

Esta secção é em toda idêntica à 2.2.11.1.

2.2.12.2. Descrição do cálculo do volume da secção 3 e purga do sistema

- ✓ Evacuar todo o sistema;
- ✓ Seleccionar a entrada de hélio no painel lateral do sistema e insuflar o gás a pressão considerável nas secções 1 e 2 (através da abertura da válvula V8);
- ✓ Registrar o valor do manómetro M1;
- ✓ Proceder à abertura das válvulas V2 e V7 até a pressão estabilizar;
- ✓ Registrar o novo valor de M1;
- ✓ Calcular o volume da amostra com as diferenças de pressões;
- ✓ Abrir todas as válvulas à excepção da V1;

- ✓ Fechar a válvula V8 e abrir a V1 (bomba de vácuo em funcionamento).

2.2.12.3. Procedimento de desgaseificação do carbono

- ✓ Inserir a amostra na respectiva câmara;
- ✓ Ligar o forno a 110 °C e esperar a estabilização da temperatura;
- ✓ Evacuar o sistema com todas as válvulas actuadas à excepção da V1;
- ✓ Manter a amostra durante vinte e quatro horas em vácuo e a essa temperatura;
- ✓ Alterar a temperatura para 250 °C e submeter a amostra a um vácuo dinâmico durante 4 horas.

2.2.12.4. Descrição do ensaio de absorção

O procedimento do ensaio de absorção para o carbono activado é exactamente o mesmo da secção 2.2.11.4.

3. Contabilização do gradiente térmico

O estudo da influência das diferentes temperaturas sobre o sistema é fundamental. O método de Wolverton [33], para contabilização do gradiente térmico, necessita de condições específicas de temperatura que são analisadas nas sub-seções seguintes. O propósito destas simulações foi o de verificar a obrigatoriedade de inserção de um permutador de calor à saída do porta-amostras para estabelecer uma transição entre duas temperaturas distintas e fixas em cada extremidade da secção 3. As temperaturas utilizadas para o porta-amostras foram os dois extremos possíveis: o limite máximo do forno (400°C) e a temperatura do azoto líquido (-196°C).

3.1. Método de Wolverton [33]

A exactidão dos cálculos é afectada pela contabilização do gradiente térmico entre a câmara de amostra e o manómetro M2. Ou seja, há um desvio da realidade se calcularmos directamente o número de moles ignorando o referido gradiente. O método de Wolverton [33] descreve como podemos simplificar o modelo de cálculo considerando a existência de duas temperaturas fixas em cada subdivisão da secção 3. O volume desta secção é dividido teoricamente (não existe nenhuma separação física, aspecto visível na figura 19), sendo que a esquemática das partes constituintes está demonstrada na figura 29. Nesta figura, é visível a secção 3 composta pela câmara de amostra (parte 1), que estará à temperatura de ensaio e as suas condutas (parte 2), que estarão à temperatura ambiente, partilhada por todo o equipamento (medido pelo termopar tipo K).

O reservatório de referência (RC pertencente à secção 1 é visível na figura 19) encontra-se à temperatura ambiente o que torna a equação 7 aplicável.

Na figura 29 os parâmetros V_{sc} , P_{sc} , n_{sc} , e T_{sc} correspondem ao volume, pressão média, moles de gás e temperatura média.

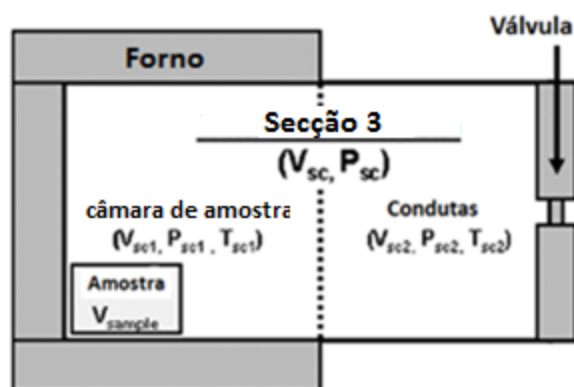


Figura 29 – Representação esquemática dos volumes constituintes da secção 3 e respectivas nomenclaturas [33].

No trabalho de Wolverton [33] esta diferenciação de temperaturas na secção 3 era assegurada por um permutador de calor à saída do porta-amostras. A necessidade de inclusão deste dispositivo é analisada mais à frente.

Consideraremos que a temperatura e pressão médias do núcleo vazio não são alteradas pela introdução da amostra. Sabemos que $V_{sc} = V_{sc1} + V_{sc2}$ e que $n_{sc} = n_{sc1} + n_{sc2}$. O volume da amostra será representado por ¹⁶ V_{sample} .

O modelo de correcção dos cálculos devido ao gradiente térmico foi retirado de Wolverton [33]. As suas premissas são: assumir que a temperatura do gás é igual aos tubos que o contêm e que qualquer diferença de pressão dentro da secção 3 é imediatamente equalizada $P_{sc} = P_{sc1} = P_{sc2}$. A equação 15 calcula o número de moles na secção, e já contabiliza o gradiente térmico:

$$n_{sc} = n_{sc1} + n_{sc2} = \frac{P_{sc}}{R} * \left(\frac{(V_{sc1} - V_{sample})}{Z_{sc1} * T_{sc1}} + \frac{V_{sc2}}{Z_{sc2} * T_{sc2}} \right) \quad (15)$$

Não existe a possibilidade de calibrar os volumes de V_{sc1} e V_{sc2} da mesma maneira que volume da secção 3 foi calibrado, devido à inexistência de uma separação física entre os dois. Assim V_{sc1} e V_{sc2} são estimados, numa primeira fase, pela geometria conhecida dos seus elementos constituintes.

O aparelho Sievert é então colocado à temperatura ambiente (representado pela sigla “0”), não esquecendo que, neste caso, $V_{sample} = 0$ pois a câmara de amostra encontra-se vazia. A equação 16 calcula o número de moles iniciais:

$$n_{sc0} = P_{sc0} * \frac{((V_{sc1} - V_{sample}) + V_{sc2})}{Z_{sc0} * R * T_{sc0}} \quad (16)$$

A pressão é arbitrária para o teste. De seguida o forno é ligado, formando-se uma diferença de temperatura ($T_{sc1} \neq T_{sc2}$). Como todas as válvulas estão fechadas n_{sc0} continuará igual a n_{sc} . Utilizando a equação 15 e 16 foi deduzida a equação 17 por Wolverton [33]. Esta equação permitirá refinar os volumes através de um gráfico pressão temperatura (secção 4.5).

$$P_{sc} = n_{sc0} * R * \frac{1}{\frac{V_{sc1}}{Z_{sc1} * T_{sc1}} + \frac{V_{sc2}}{Z_{sc2} * T_{sc2}}} = \frac{(V_{sc1} + V_{sc2}) * P_{sc0}}{\left(\frac{V_{sc1}}{Z_{sc1} * T_{sc1}} + \frac{V_{sc2}}{Z_{sc2} * T_{sc2}} \right) * Z_{sc0} * T_{sc0}} \quad (17)$$

¹⁶ “sample” do inglês, traduzindo-se para “amostra”.

3.2. Modelação

Os desenhos de peças efectuados foram feitos com algum nível de detalhe, simplificando apenas algumas formas. Os ficheiros contendo estes desenhos foram gravados no tipo “.IGS” para serem reconhecidos pelo Software de simulação térmica. O desenho do porta-amostras, reservatório de azoto líquido e tubagens foram efectuados em CATIA®V5R19 como podemos ver na figura 30.

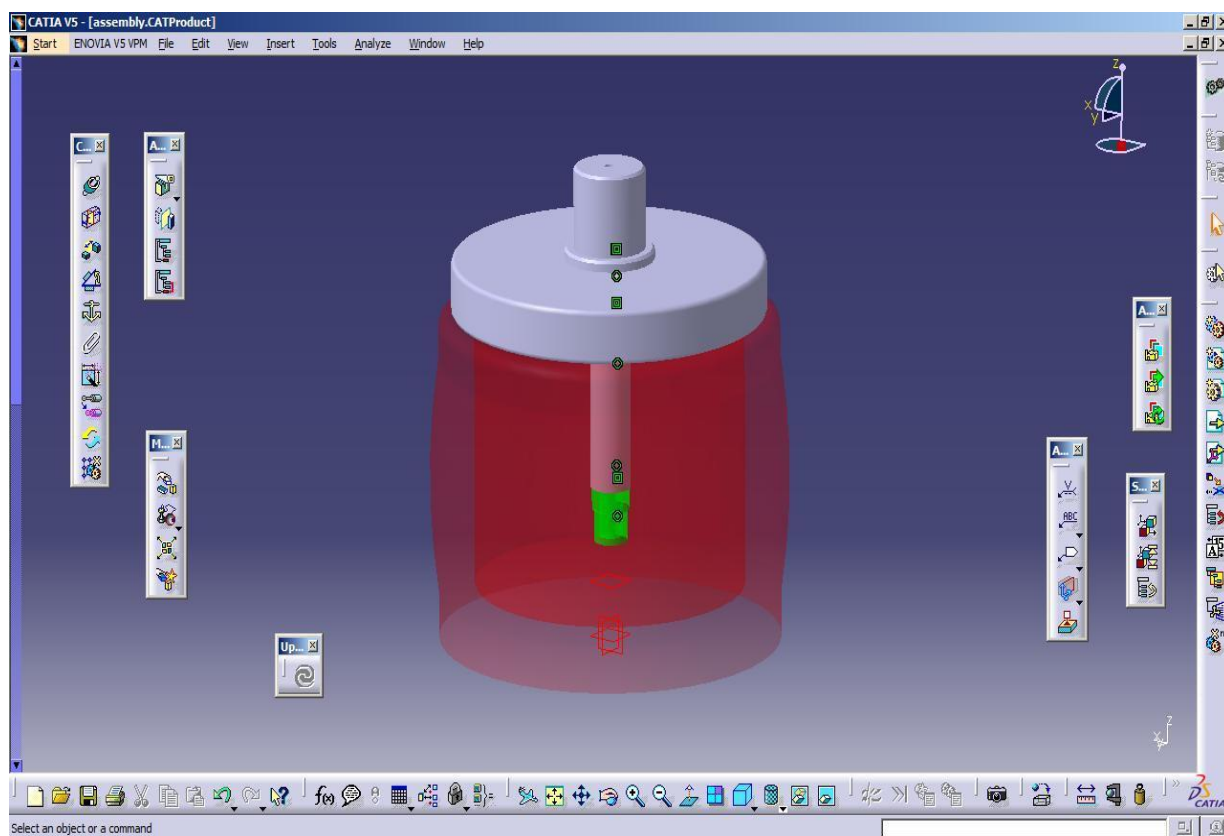


Figura 30 – Modelação do porta-amostras no Software Catia.

3.3. Simulação numérica

A simulação, como conceito, existe desde os primeiros traços de inteligência no Homem. A simples imaginação de um evento contem o gérmen das simulações computacionais com todas as suas vantagens. No presente, vemos que a própria competitividade industrial é extremamente afectada pela simulação numérica, sendo que um país ou

sector que não aposte nesta área acaba vendo-se como um pólo de produção de modelos importados.

Nos dias de hoje, a área da mecânica computacional procura simular diversos fenómenos físicos através da engenharia, matemática e ciências da computação [56]. A figura 31 representa um modelo de simulação exemplificativo.

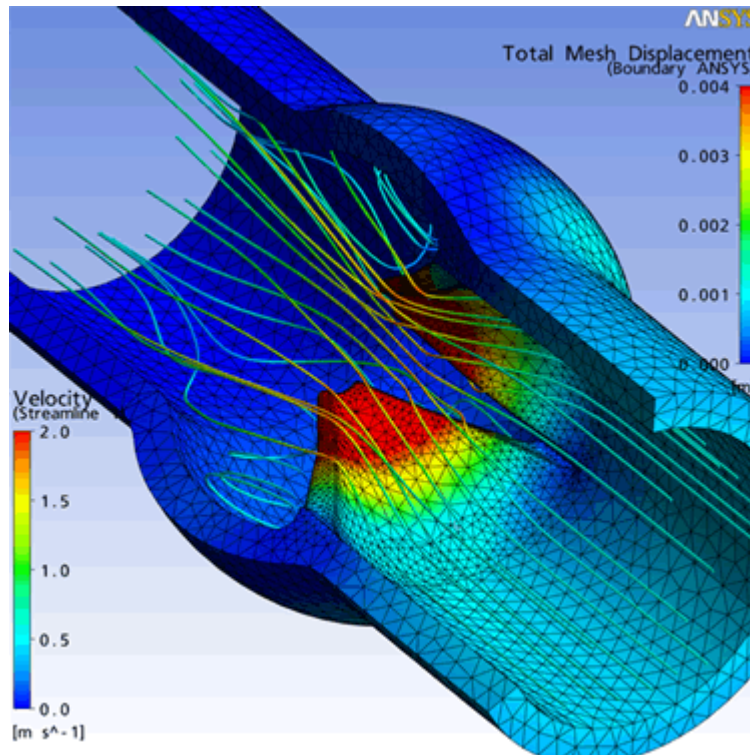


Figura 31 – Exemplo de simulação com o software da Ansys [57].

As vantagens de uma prévia simulação numérica à actividade experimental, em vez de um sistema empírico de tentativa erro são:

- ✓ Um maior controlo sobre as condições experimentais, o que muitas vezes não é possível com os sistemas reais;
- ✓ Compressão e expansão do tempo simulado, com os ganhos inerentes de resolução e poupança temporal;
- ✓ Poupança económica - Construir modelos físicos (maquetes) fica geralmente mais caro e consome mais tempo;
- ✓ Visualização e diagnóstico de problemas;
- ✓ Construção de um consenso: depois de validado o modelo tem uma aceitação mais fácil do que a opinião de uma única pessoa;
- ✓ A simulação permite uma maior compreensão do sistema e das suas interacções.

As desvantagens da simulação podem ser:

- ✓ É necessário uma formação prévia do utilizador para este conseguir efectuar uma simulação;
- ✓ Necessidade de recursos computacionais adequados, tanto hardware como software, sendo que ambos normalmente são dispendiosos;
- ✓ Dois modelos de simulação semelhantes podem ter resultados díspares em softwares diferentes [58].

3.4. Análise da simulação térmica

O *software* utilizado nas simulações foi o ANSYS™ versão 13.0. A sua escolha prendeu-se no facto de existir licença disponível para o departamento e de ter um interface muito acessível para utilizadores novatos [58].

As diferenças de temperatura são um factor crucial para esta dissertação, como explicado em 3.1. A melhoria de resultados dos últimos trabalhos dependia da eliminação de alguns erros sistémicos eventualmente acumulados no equipamento Sievert. As simulações de transferência de calor, efectuadas neste trabalho, nasceram da necessidade de deslindar suspeitas levantadas pelas prévias actividades experimentais [7, 35]. Os sectores do equipamento Sievert analisados foram o tubo de alimentação de fluídos do porta-amostras e o porta-amostras.

3.4.1. Tubo de alimentação, temperaturas positivas

Uma análise ao comportamento térmico deste tubo já tinha sido efectuada para temperaturas positivas [7]. Foi assim redobrada a sua vigilância devido à extrema influência deste sector em todos os resultados. Era imperativo que o calor do forno não fosse conduzido até à válvula no final da tubagem acabando por alterar a contabilização do número de moles do gás e acrescentando um erro sistemático. O resultado da simulação (figura 32) demonstra que a maior parte do tubo se mantém à temperatura ambiente, descartando assim a necessidade de acoplar um sistema de refrigeração.

Para a obtenção deste resultado foram analisados 27700 nodos com 3509 elementos. A geometria simples não levantou necessidade de um maior refinamento.

O material metálico constituinte é o aço 316L [Anexo E]. Sempre que se apresenta a necessidade de incluir um valor para a convecção é utilizado o coeficiente de transferência de calor do ar $10 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ [7] a uma temperatura fixa de 24°C .

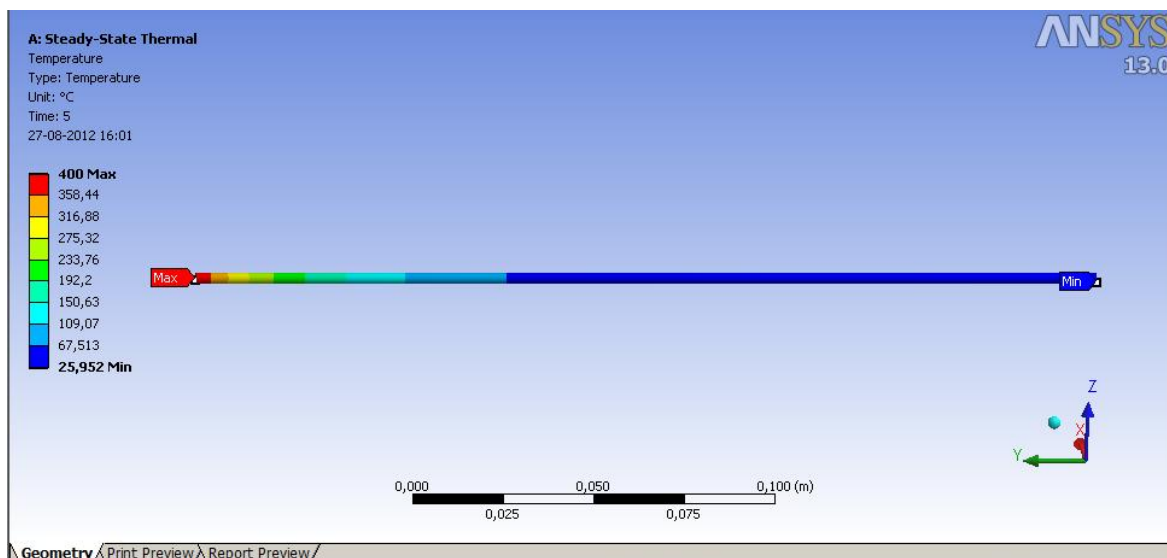


Figura 32 – Simulação térmica do tubo com função de acoplar ao porta-amstras.

3.4.2. Porta-amstras e tubo de alimentação

Foi simulado todo o aparato do porta-amstras com o tubo de alimentação acoplado. Era necessária uma garantia de que, por um lado, a temperatura do porta-amstras atingia os requeridos 400°C , e que a ponta mais distante do tubo de alimentação estaria próxima da temperatura ambiente. A figura 33 mostra que os requisitos foram atingidos.

A simulação foi efectuada com uma malha de 216 246 nodos e 47 816 elementos. A malha foi composta por elementos tetraédricos adaptativos. Houve necessidade de refinar a malha do tubo, para elementos na ordem dos 0,5 mm, com a finalidade de aproximar ao máximo os resultados da realidade visto ser um ponto muito sensível da nossa análise. A diferença de temperatura na ponta do tubo, entre a análise anterior e a das duas peças acopladas, justifica-se pela diferença de refinamento da malha. A temperatura na base do tubo também foi diferente em ambas as simulações, visto que os 400°C na primeira simulação era a referência do forno. Na realidade, como podemos ver na segunda simulação, os 400°C não estavam aplicados na base do tubo mas no porta-amstras, fazendo com que a temperatura na base do tubo na realidade seja cerca de 383°C , devido aos processos de condução e convecção. A simulação considerou o coeficiente de transferência de calor do ar $10 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ e a temperatura ambiente a 24°C .

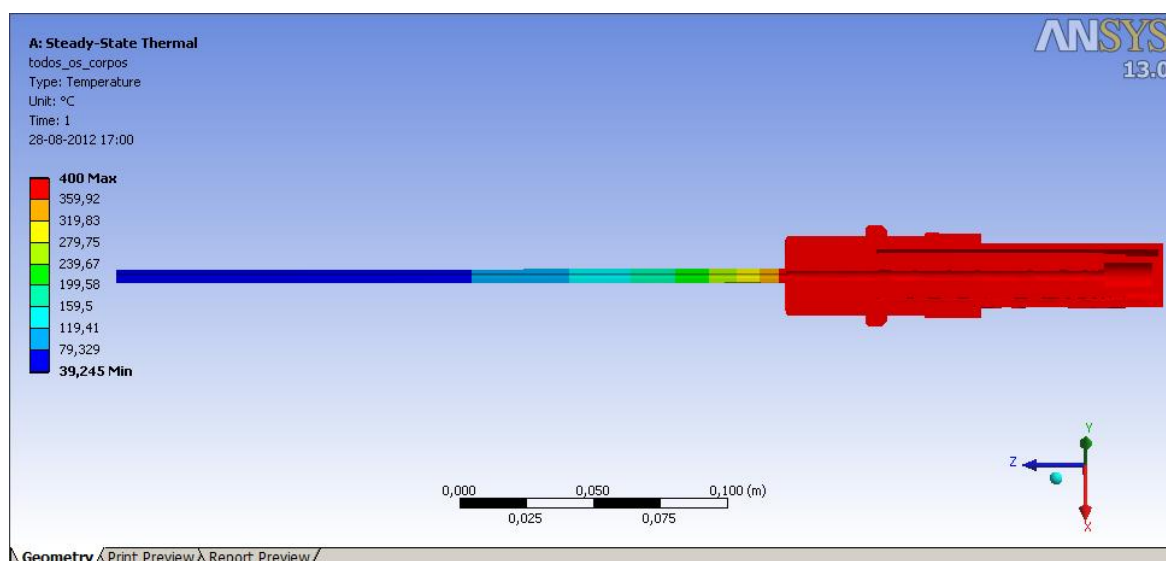


Figura 33 – Simulação térmica do tubo acoplado ao porta-amostras

3.4.3. Porta-amostras e frasco térmico, ensaio a 77 Kelvins

A simulação numérica foi também utilizada para a temperatura mínima de 77K. Na figura 34 podemos ver em corte a imagem do porta-amostras inserido no frasco térmico cheio de azoto líquido.

O valor da temperatura ambiente foi predefinida em 34 °C para testar uma situação limite. Foram colocadas sondas virtuais na imagem (etiquetas com valores visíveis a azul) para nos mostrarem com precisão as temperaturas nos locais mais críticos.

Na simulação a câmara de amostra atinge a temperatura pretendida de -196 °C. A grande diferença de temperaturas entre o corpo do frasco térmico e a sua tampa provêm do facto de serem constituídos por material diferente. O corpo é de vidro borosilicato em vácuo (coeficiente térmico muito baixo) enquanto a tampa é constituída por Poliestireno expandido (EPS) e aço inoxidável, ambos com o coeficiente térmico mais elevado.

Quantitativamente os resultados, especialmente na parte da tampa, terão um valor demasiado baixo (resultado não medido). Qualitativamente o resultado é bom, havendo uma correspondência experimental com a simulação.

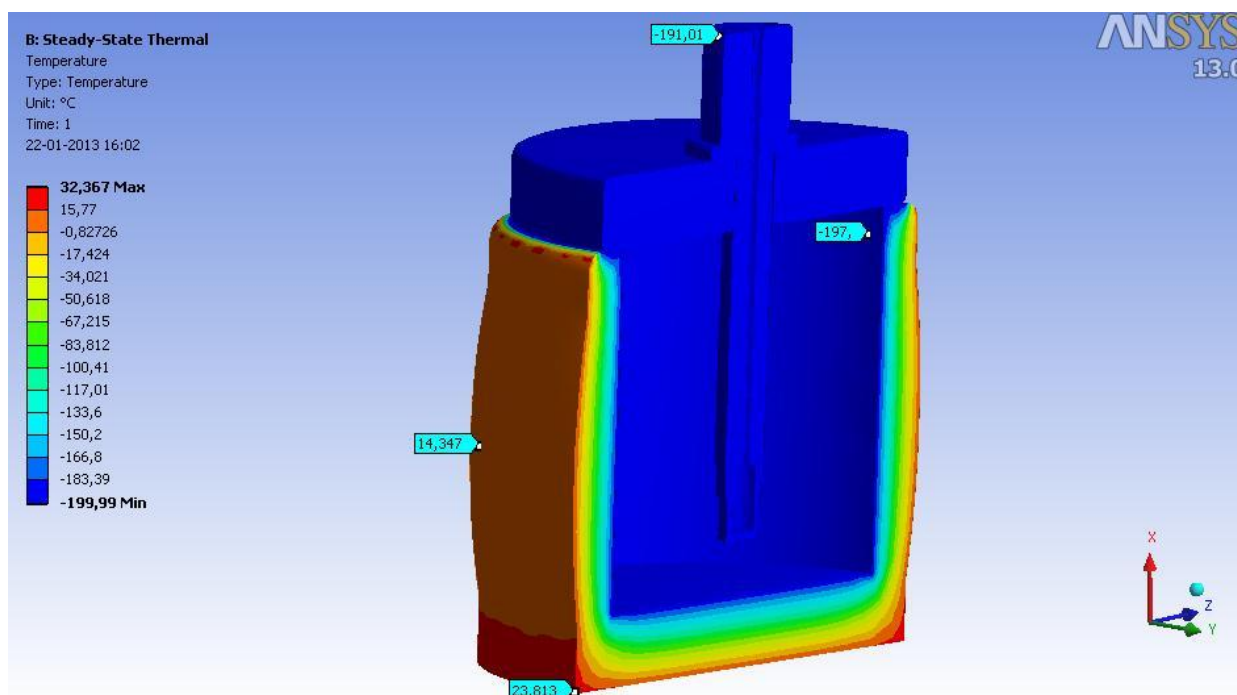


Figura 34 – Simulação térmica do ensaio com azoto líquido.

Podemos ver na figura 35 a fotografia tirada no final do processo experimental. A temperatura de 77K foi medida pelo termopar no interior do porta-amostras, o que comprova verosimilhança da simulação. Note-se também a correspondência entre simulação e figura, especialmente no porta-amostras e tampa sendo que a zona lateral do frasco térmico se mantém sem precipitado por estar a uma temperatura bastante superior.



Figura 35 – Frasco térmico e porta-amostras.

3.4.4. Tubo de alimentação, temperaturas criogénicas

A presente simulação demonstra a equiparação das condições de ensaio às do método de Wolverton [33]. Pela figura 36 é visível que existe uma acentuada subida da temperatura ao longo do tubo e que mais de metade do seu comprimento se encontra a temperaturas próximas da ambiente. A ausência de condensação no tubo, visível na figura 35, também suporta a qualidade desta simulação. Sendo assim, estes resultados descartam a necessidade de acoplar um permutador de calor na saída do porta-amstras, visto que a transferência de calor para o ambiente consegue fazer subir a temperatura do tubo para valores próximos do ambiente a uma curta distância do porta-amstras.

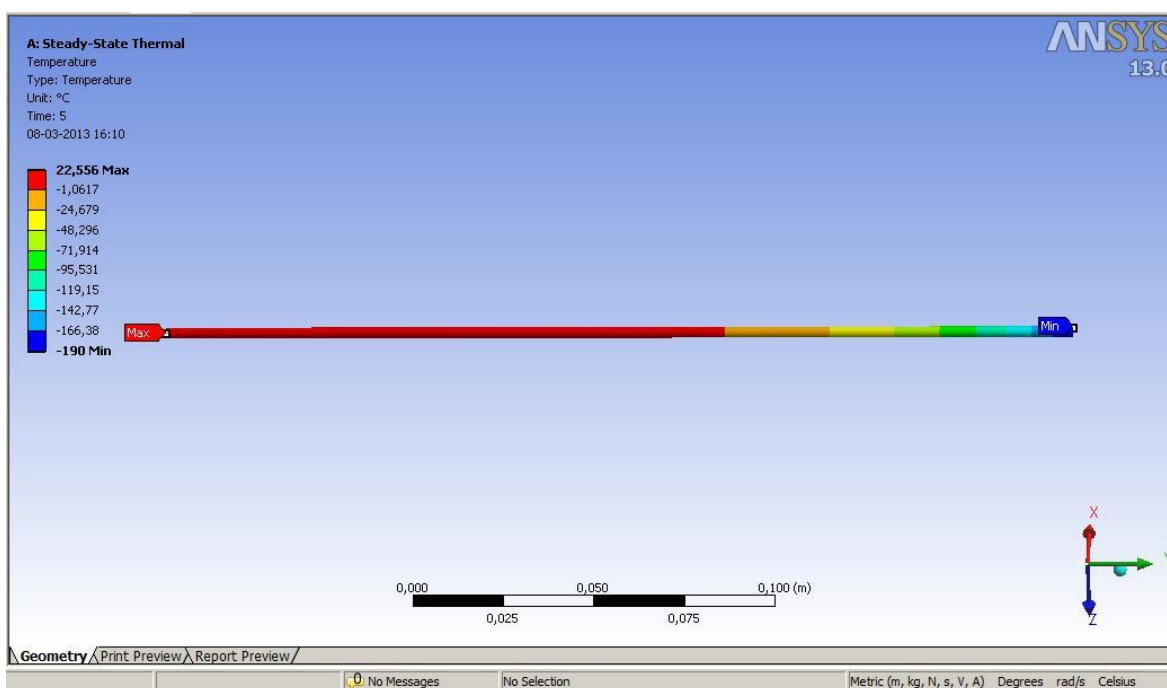


Figura 36 – Simulação térmica do tubo de alimentação do porta-amstras durante a sorção em carbono.

3.5. Conclusões sobre a simulação térmica

As simulações térmicas efectuadas permitem concluir: são atingidas temperaturas criogénicas no interior do porta-amstras; a temperatura à saída do porta-amstras é rapidamente alterada até valores próximos da ambiente na maior parte da extensão do tubo de alimentação. Este último facto torna desnecessário o acoplamento de um permutador de calor ao sistema para que este respeite as condições de Wolverton [33]. Baseado nestes resultados e à semelhança de Wolverton [33], a temperatura das tubagens da secção3 (Tsc2) pode ser atribuída a aproximação à temperatura ambiente.

4. Resultados obtidos

Neste capítulo são apresentados todos os resultados da actividade laboratorial: verificação de fugas, purga do sistema, calibração dos termopares e da amostra, activação e análise dos processos de adsorção.

4.1. Detecção de uma fuga

Antes de iniciar qualquer processo experimental com hidrogénio foi efectuado um teste de fugas com gás hélio (figura 37 mostra-nos o aparelho Sievert). A sua utilização, em detrimento do H_2 , justifica-se pois em caso de fuga o He é inerte e não nocivo fazendo com que se permaneça em condições de segurança, seja qual for o resultado do teste.

O hélio foi deixado, à pressão de 3 bar, dentro de todo o sistema Sievert com as válvulas abertas (à excepção da V1 e V8) durante uma noite. Os valores das leituras dos manómetros foram registados. Pela manhã a pressão no sistema equivalia à atmosférica assinalando assim a presença de uma fuga no sistema.

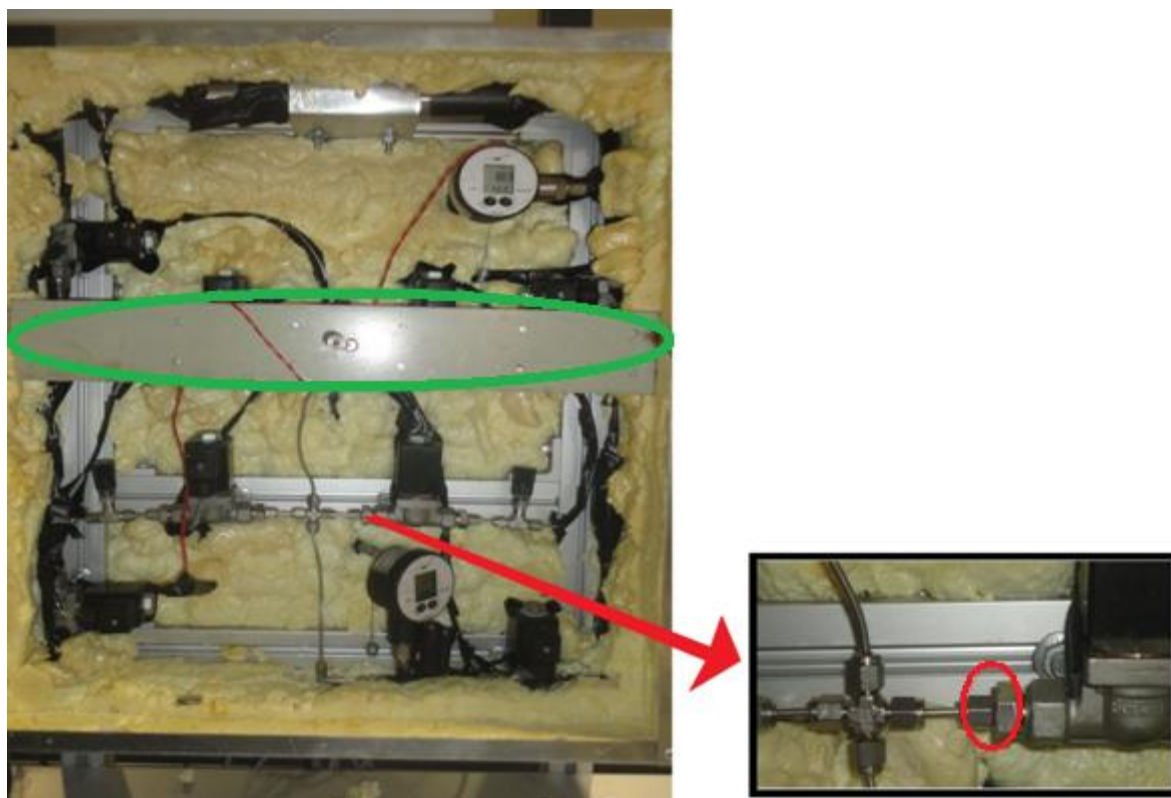


Figura 37 – Circuito do gás com foco num ponto de fuga.

O aparelho Sievert foi seccionado em partes, isolando cada uma delas com manómetros para monitorização da sua pressão. A figura 37 mostra-nos o local da fuga (a vermelho). A elipse verde pretende indicar o reforço acrescentado ao aparelho Sievert por ter sido detectado uma zona frágil na sua construção que poderia, de futuro e através de vibração, levar ao aparecimento de uma nova fuga. Procedeu-se ao reaperto das zonas mais críticas.

Depois de um novo teste foi verificado que o problema da fuga não ficou resolvido. A solução passou por simplificar o percurso do gás. Foram retiradas as zonas de cotovelos do circuito, diminuindo consideravelmente o número de locais possíveis para a fuga. A nova configuração da secção 3 pode ser vista na figura 38, onde do lado esquerdo se encontra a configuração antiga. O cotovelo superior não é visível na imagem mas a sua localização está assinalada.

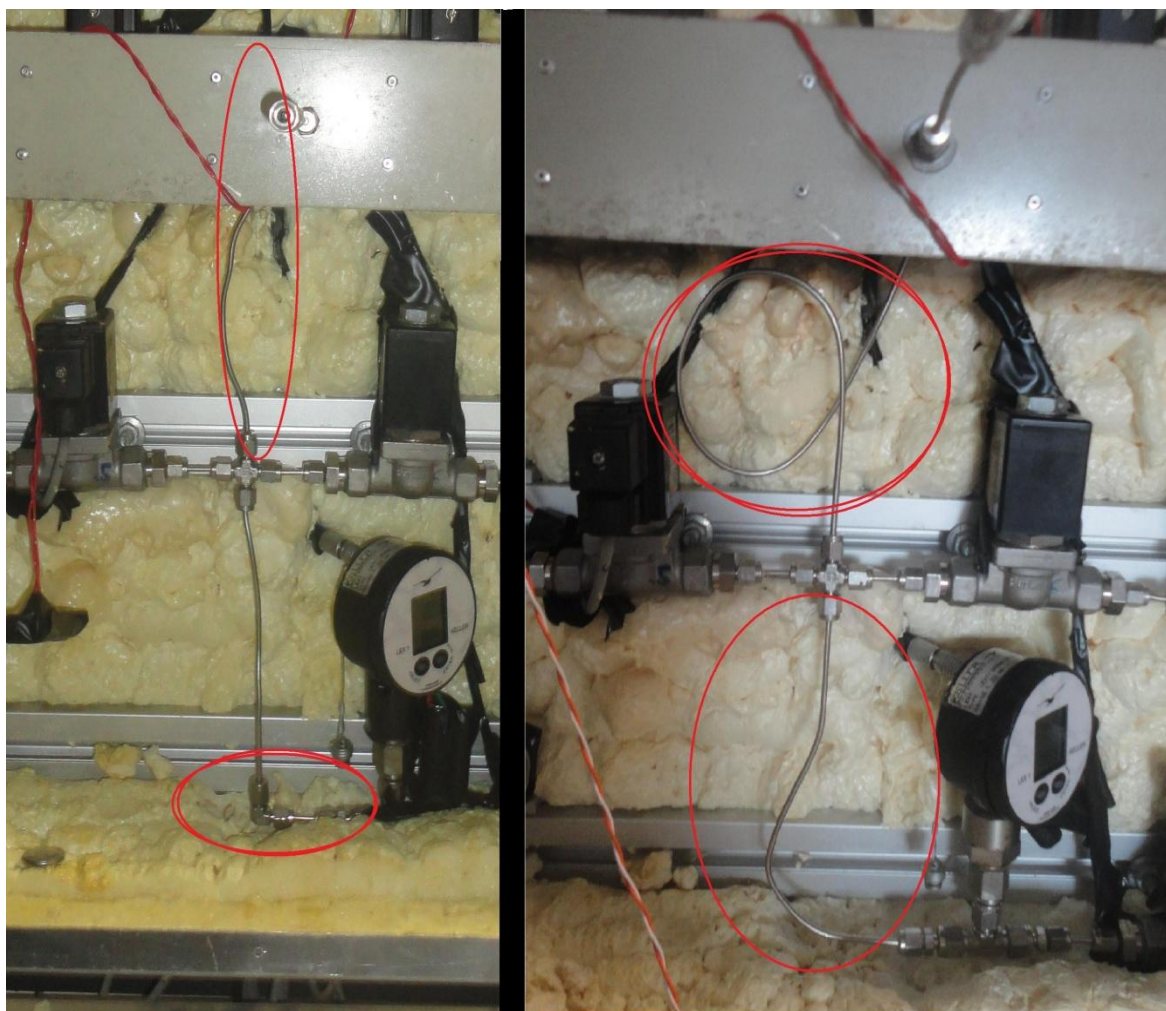


Figura 38 – Zonas propícias a fugas no lado esquerdo. Lado direito: novas tubagens.

4.2. Calibração dos termopares

Para a calibração dos termopares foram utilizadas técnicas recomendadas por Duff [52] as quais implicaram a utilização de um termopar calibrado, uma placa de aquecimento eléctrica, gelo e azoto líquido.

Os resultados deste procedimento experimental foram registados numa folha Excel, sendo constituídos pelos valores de temperatura do termopar calibrado e dos termopares a calibrar. O procedimento de calibração passava por aquecer água de 5 em 5 graus Celcius, começando nos 30 °C até aos 60 °C. Depois foi colocada a água em ebulição para atingir os 100 °C. Seguidamente ambos os termopares foram mergulhados em água com gelo para tirar o ponto dos 0 °C. Finalmente, e apenas para o termopar tipo T, foi mergulhado em azoto líquido e registado o valor, sabendo que será de -196 °C.

A título demonstrativo podemos ver a figura 39 com o gráfico para o termopar tipo T e a respectiva equação da curva obtida por regressão polinomial de segunda ordem.

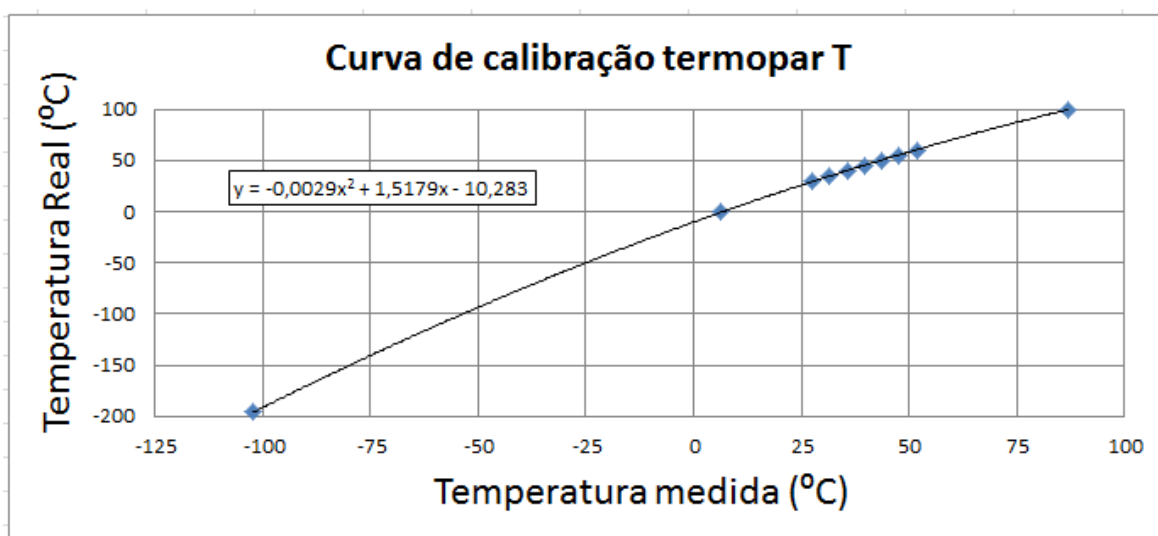


Figura 39 – Curva de calibração do termopar tipo T.

Os termopares foram calibrados através da alteração do código do microprocessador (Arduino). O código implementado permite converter para valores de temperatura a diferença de potencial, na ordem dos mili-Volts, que existe entre as duas ligas que compõem o termopar. Este método de calibração foi utilizado por sugestão dos serviços técnicos da empresa Adafruit, acrescentando assim apenas um "offset" aos valores lidos. Ou seja, foi apenas adicionado ao código um factor de correcção. Esta correcção foi obtida fazendo um gráfico em que o eixo das abcissas comportava os valores medidos e nas ordenadas os valores de referência.

4.3. Procedimentos relativos aos ensaios de LaNi5

Esta secção aglomera todos os procedimentos de preparação para os ensaios experimentais com a amostra LaNi5 e seus respectivos resultados.

4.3.1. Recalibração da secção 3

A necessidade de recalibração do volume da secção 3 proveio da alteração da sua configuração. A secção ficou assim com um volume disponível desconhecido. A calibração foi efectuada utilizando hélio. O “He” tem um comportamento de gás ideal à temperatura ambiente e em pressões até aos 10 Bar. Devido à baixa pressão utilizada e o facto de procedermos à medição da temperatura ambiente foi possível simplificar a equação 14. Esta simplificação (equação 18) passa por considerar o coeficiente de compressibilidade igual a 1 pelas razões supracitadas, e também de considerarmos as variações de temperatura no sistema desprezáveis:

$$V_{2+3} = \frac{P_{M21} * V_2}{P_{M22}} \quad (18)$$

V_2 corresponde ao volume da secção 2, valor retirado de Raposo [7] visto não ter ocorrido alteração nessa zona do circuito de gás. P_{mxy} será a pressão do manómetro X e Y refere-se à primeira ou segunda medição. Finalmente o volume da nova secção 3 é dado pela equação 19:

$$V_3 = V_{2+3} - V_2 \quad (19)$$

Deste modo, o novo valor de V_3 é de $23,54 \text{ cm}^3$.

4.3.2. Determinação do volume da amostra

Continuou-se a utilizar o hélio neste novo processo por ser um gás inerte, sendo que esta característica impede a sua absorção pela amostra.

O sistema de equações 20 é utilizado nesta análise. Os símbolos alfanuméricos V_3' representam o volume da secção 3 livre para conter gás com a amostra no interior, ou seja, V_3' será sempre menor do que V_3 . A lã de vidro está inevitavelmente incluída no cálculo de V_3' pois, embora seja um factor de erro conscientemente incluído, não existe outra maneira (implementada) para impedir que a amostra seja sugada para as tubagens de gás.

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{2+3'} = \frac{P_{M21} * V_2}{P_{M22}} \\ V_3' = V_{2+3'} - V_2 \\ V_{amostra} = V_3 - V_3' \end{array} \right\} \quad (20)$$

O procedimento foi exactamente igual ao anterior (calibração da secção 3) com a excepção de termos a câmara de amostra com o metal e a lâ de vidro.

Os dados para as medições estão visíveis na tabela 5:

Tabela 5 - Valores utilizados para o ensaio de LaNi5.

V. secção 2	V. livre secção 3	V. secção 3	V. amostra	Massa amostra
36,75 cm ³ [7]	22,57 cm ³	23,54 cm ³	0,97 cm ³	4,4493 g

4.3.3. Contabilização do gradiente térmico

Em todos os cálculos de absorção foi tido em conta que a monitorização da pressão da amostra foi afectada simultaneamente por diferentes temperaturas em vários pontos do sistema, sempre que os ensaios não sejam à temperatura ambiente. Para efeitos de cálculo do número de moles de hidrogénio absorvidas pelo material, a consideração deste gradiente é absolutamente necessária e foi prevista por Wolverton [33].

Para comprovar a influência do gradiente térmico na perda de linearidade entre temperatura da câmara de amostra e pressão da secção 3 foi delineado o gráfico da figura 40.

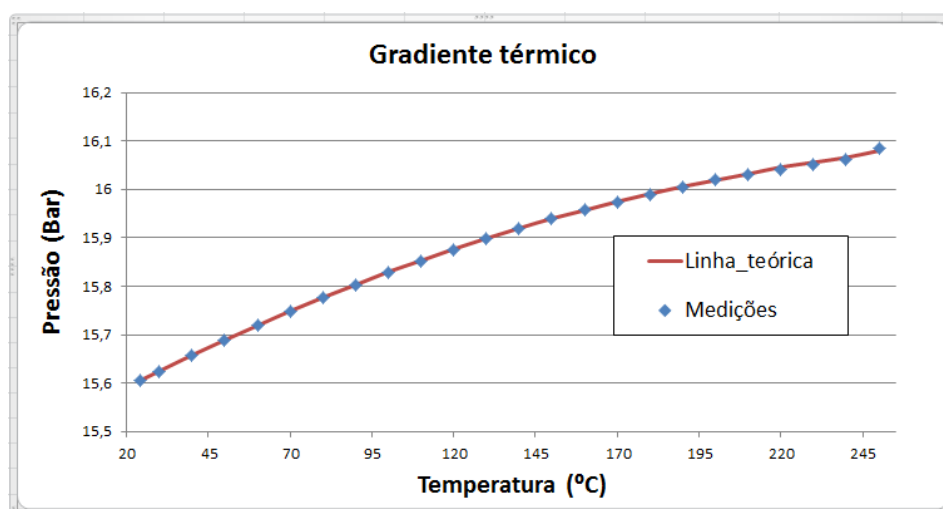


Figura 40 – Representação gráfica da não linearidade entre pressão e temperatura.

Com a câmara de amostra vazia e em vácuo foi pressurizado hidrogénio a uma pressão arbitrária. Depois de atingido o equilíbrio foi calculado o número de moles com o auxílio da equação 16. De seguida iniciou-se o processo de aquecimento da câmara de amostra e retiraram-se as medições da pressão. Os resultados experimentais validam a equação teórica 17.

Foi extremamente importante deixar estabilizar o hidrogénio na câmara de amostra a cada aumento de temperatura. O tempo de espera verificado entre estabilizações, provém do facto de o forno aquecer sempre a uma temperatura superior à pretendida vários graus, sendo que é necessário esperar que a temperatura atinja a seleccionada e que a pressão estabilize.

4.3.4. Análise à absorção

Na análise à absorção a opção foi a de efectuar ensaios em condições idênticas a Raposo [7] com o objectivo de comprovar resultados e para testar as alterações ao *software* e modificações ao aparelho Sievert.

A inovação, relativamente aos trabalhos anteriores, consiste na utilização das equações de Hemmes que proporcionam uma maior aproximação da realidade (Hemmes refinou a equação de van Der Waals). Estas equações permitem incluir a contabilização do gradiente térmico entre manómetro e termopar seguindo o método de Wolverton [33].

O método de controlo de pressão utilizado é similar ao de Wolverton e Checchetto [33,46]. Este consiste em colocar a amostra no porta-amostras, purgar a atmosfera, estabelecer a temperatura pretendida e manter a pressão relativamente constante. A razão deste último passo é de que, desta forma, se pode medir a cinética da reacção e construir um PCT.

A figura 41 pertence a um ensaio de absorção à pressão de teste de cerca de 12,5 bar e temperatura de 333 K. A sigla M1 do gráfico (curva azul) corresponde ao manómetro 1 acoplado no reservatório de hidrogénio do aparelho Sievert. O M2 a vermelho corresponde ao outro manómetro que retira os valores de pressão da secção 3 (secção da câmara de amostra).

O ensaio foi deixado decorrer durante 14000 segundos (aproximadamente 4 horas) para termos a certeza de que foi atingida a saturação do material. Numa análise mais detalhada vemos que praticamente 100% da hidratação do LaNi₅ foi concluída nos primeiros 2000 segundos (aproximadamente meia hora).

No final do gráfico vemos um pico ascendente em M2 que representa a insuflação final, passo essencial para obtermos a mesma pressão do início do ensaio na câmara.

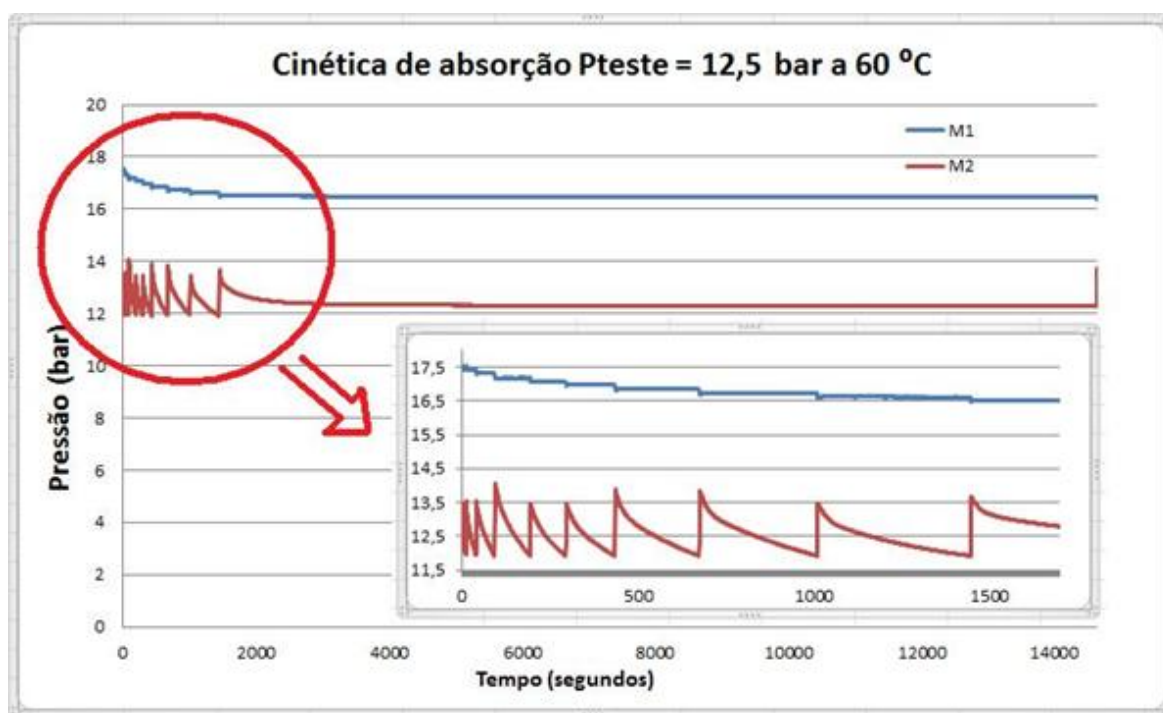


Figura 41 – Ensaio de absorção à amostra de LaNi5 a 12,5 Bar.

Para comparar resultados com a literatura e acertar os métodos de cálculo foi criado o gráfico da figura 42. Aqui podemos ver a curva de Pressão/massa absorvida de hidrogênio à temperatura ambiente com um wt% de 1,41 perto dos 1,5 teóricos da LabTech.

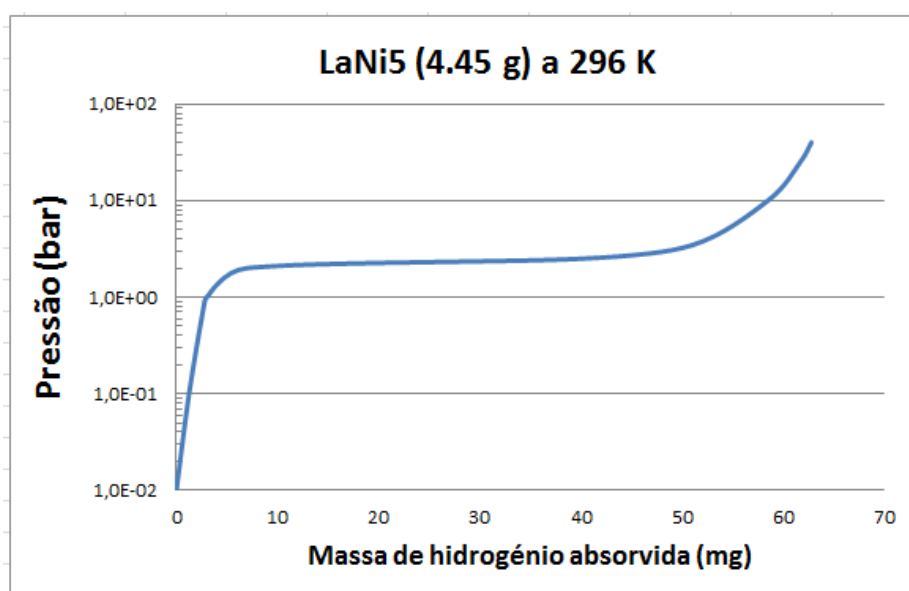


Figura 42 – Gráfico da absorção de Hidrogênio a temperatura ambiente.

Duas das curvas de concentração de hidrogénio da figura 43 mostram-nos os resultados dos ensaios para dois métodos de cálculos, a equação de van Der Waals e o seu refinamento através da equação de Hemmes. A sua temperatura de ensaio foi de 333 K para haver uma comparação com a curva de absorção fornecida pela Labtech [59].

A comparação qualitativa permite afirmar que os resultados obtidos estão em conformidade com os esperados. A diferença entre curvas começa a ser mais visível a partir de 9 bar. A utilização do método de Hemmes será tanto mais importante quanto maior for a diferença entre a pressão e temperatura ambiente [33].

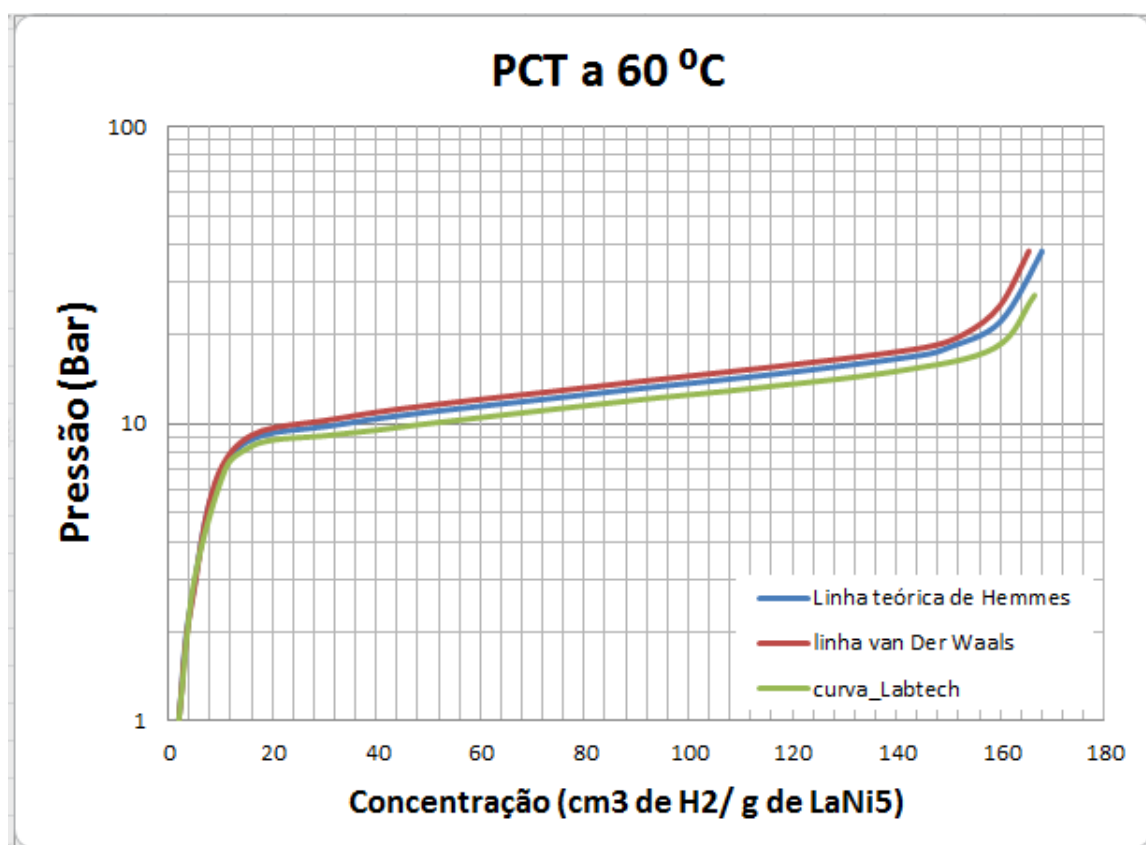


Figura 43 – Curvas de concentração calculadas pelos diferentes métodos.

Uma vez calculado o número de moles através da equação 15 podemos calcular a concentração de hidrogénio presente na amostra. A equação 21 permite-nos calcular a massa de hidrogénio (m_{H_2}). M_{H_2} representa a massa molar da molécula.

$$m_{H_2} = M_{H_2} * n \quad (21)$$

A fracção mássica de hidrogénio (%wt H_2) é calculada através da equação 22:

$$\%wtH_2 = m_{H_2}/m_{LaNi_5} \quad (22)$$

É comum surgir na bibliografia resultados fornecidos para a concentração de hidrogénio por massa de material [$\text{cm}^3 \text{H}_2/\text{g LaNi}_5$] [12]. Para o cálculo do volume de hidrogénio (equação 23). O símbolo ρ_{H_2} representa a densidade do hidrogénio, valor retirado de MacCarty [60] para cada passo (o autor apresenta centenas de páginas com valores tabelados para diferentes intervalos de pressão e temperatura).

$$V_{\text{H}_2} = m_{\text{H}_2} / \rho_{\text{H}_2} \quad (23)$$

Os resultados dos testes efectuados a 60 °C encontram-se na tabela 6:

Tabela 6 – Resultados dos ensaios de absorção a 60 °C (amostra de LaNi₅).

Pressão (Bar)	Concentração método de Hemmes (cm^3 de H_2 / g de LaNi_5)	Concentração método de van Der Waals (cm^3 de H_2 / g de LaNi_5)
1,12	3,20	3,19
2,51	4,42	4,41
6,41	8,09	8,12
9,20	12,81	12,78
11,46	33,72	33,69
13,18	81,63	81,56
14,91	119,96	119,86
16,65	145,13	145,02
17,80	150,91	150,75
22,50	161,00	160,67
38,24	165,61	162,72

Observando os resultados anteriores é possível verificar que a diferença entre os dois métodos já se começa a notar a baixas pressões, havendo tendência para aumentar com a sua subida. A importância do método de Hemmes tende a crescer quando maior for a proximidade do máximo de pressão do ensaio.

Uma das razões apontadas para o desvio entre a linha de referência e o resultado experimental foi a inclusão do volume da lâ de vidro no volume da amostra. Por outro lado a curva PCT da Labtech, anexada à amostra de LaNi₅ no acto de compra, não discriminava o método de cálculo utilizado na sua obtenção. A empresa foi inquirida a este respeito mas não pode dar uma resposta conclusiva por estarem num momento de transição de liderança. A suspeita de que o seu cálculo utilizou o método dos gases ideais foi levantada por Raposo [7].

4.4. Procedimentos relativos à sorção em carbono

Nesta secção são aglomerados todos os procedimentos de preparação às actividades experimentais de fisissorção do hidrogénio em carbono activado, assim como a análise de resultados.

4.4.1. Recalibração do volume da secção 3

De modo a garantir que o interior da câmara de amostra atingia as temperaturas criogénicas necessárias à experiência, foi acrescentado um termopar do tipo T ao circuito. Para comportar simultaneamente a entrada de hidrogénio, assim como o novo termopar, foi adicionado uma tubagem tipo T na saída do porta-amostras. Foi maquinada uma rosca dupla em latão (figura 44) que permite fazer a ligação entre o T e o porta-amostras.

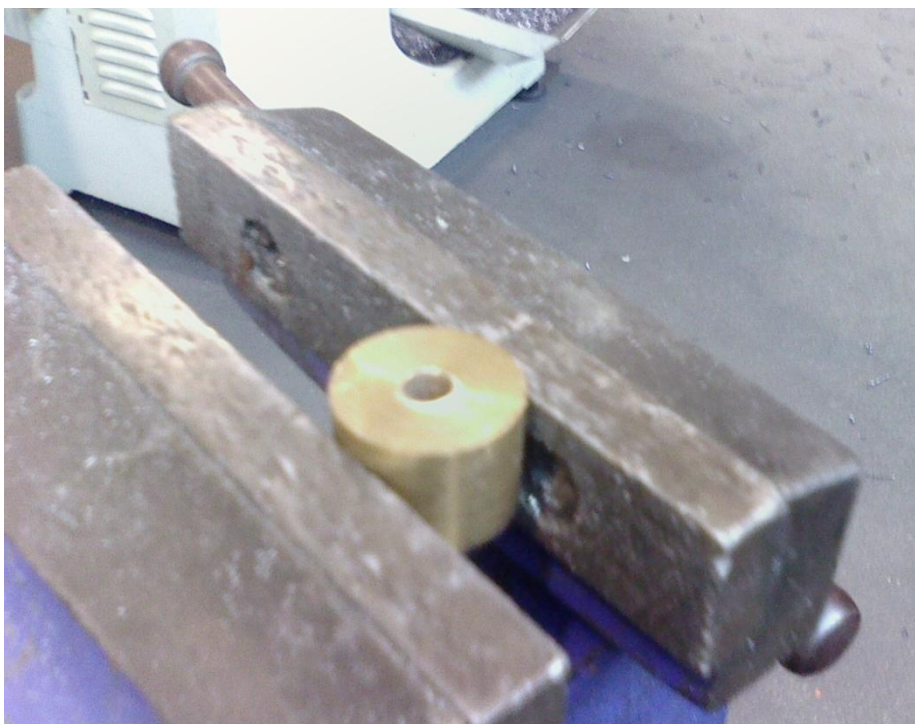


Figura 44 – Etapa de produção da rosca de ligação entre o termopar tipo T ao porta-amostras.

A rosca foi impregnada de Teflon para selar uma eventual fuga. Efectuaram-se testes de fuga com hélio. A disposição final pode ser vista na figura 45.

Com o auxílio das equações 18 e 19 e de gás hélio o novo volume determinado foi de $23,47 \text{ cm}^3$.

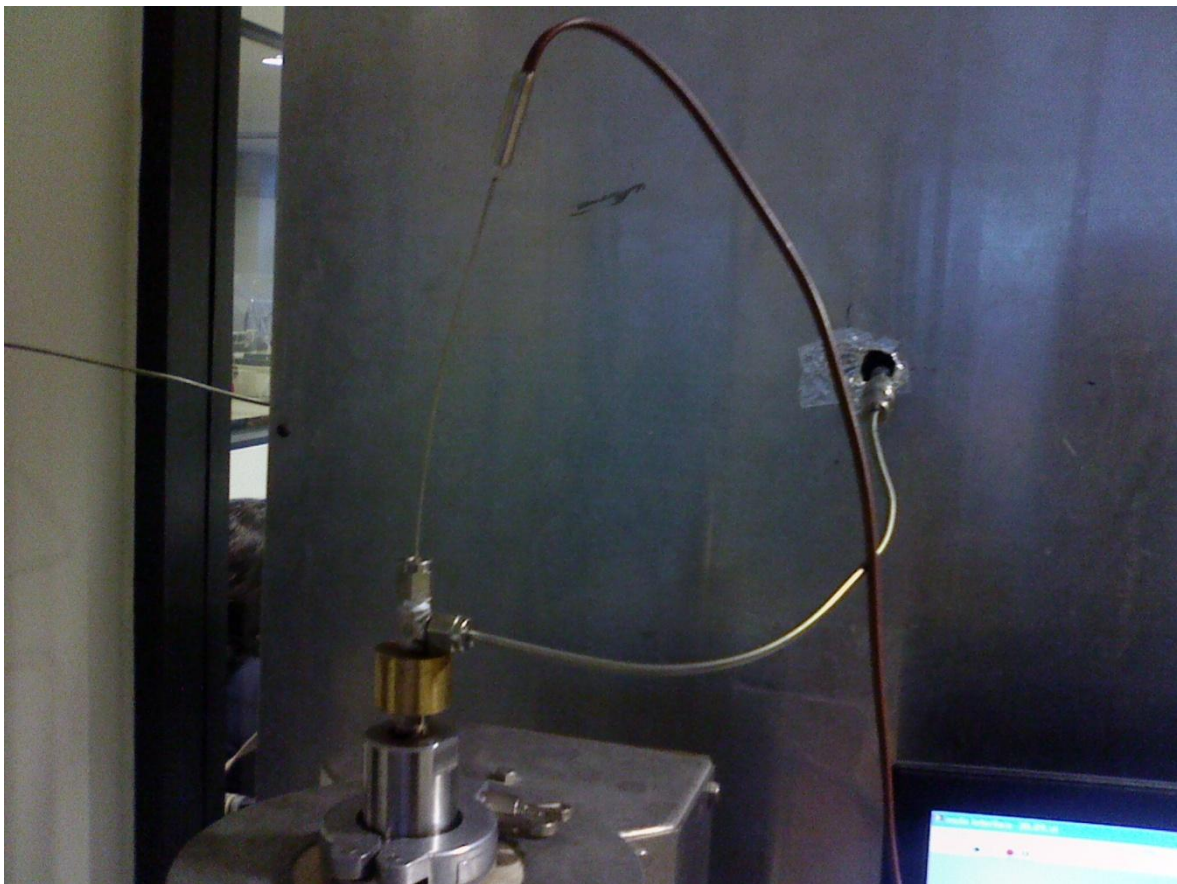


Figura 45 – Vista geral do termopar e do método de inserção na câmara de amostra.

4.4.2. Contabilização do gradiente térmico para o novo circuito de gás

Foram utilizadas novamente as equações 13, 17 para o cálculo dos pontos teóricos da figura 46, a consideração deste gradiente é absolutamente necessária e foi prevista por Wolverton [33]. Como os coeficientes calculados por Wolverton [33] (anexo A) apenas serviriam até a um mínimo de 200K com o seu grau de confiança, foi calculado o ponto de 77K utilizando as equações de 7 a 12 com os coeficientes da tabela 4.

O método experimental empregue foi o da secção 4.3, alterando apenas a imersão do porta-amostras em azoto líquido para atingir o primeiro ponto (77K). A linha de tendência acrescentada, produzida através de um polinómio comum a todos os pontos experimentais, representa uma estimativa para os resultados experimentais que não puderam ser efectuados. A causa desta limitação é a de que nas temperaturas do intervalo considerado (entre os 77 K e a ambiente) não existia forma de efectuar um

aquecimento/arrefecimento gradual, deixando assim o hidrogénio sem tempo para estabilizar a pressão e serem registados os seus valores de equilíbrio.

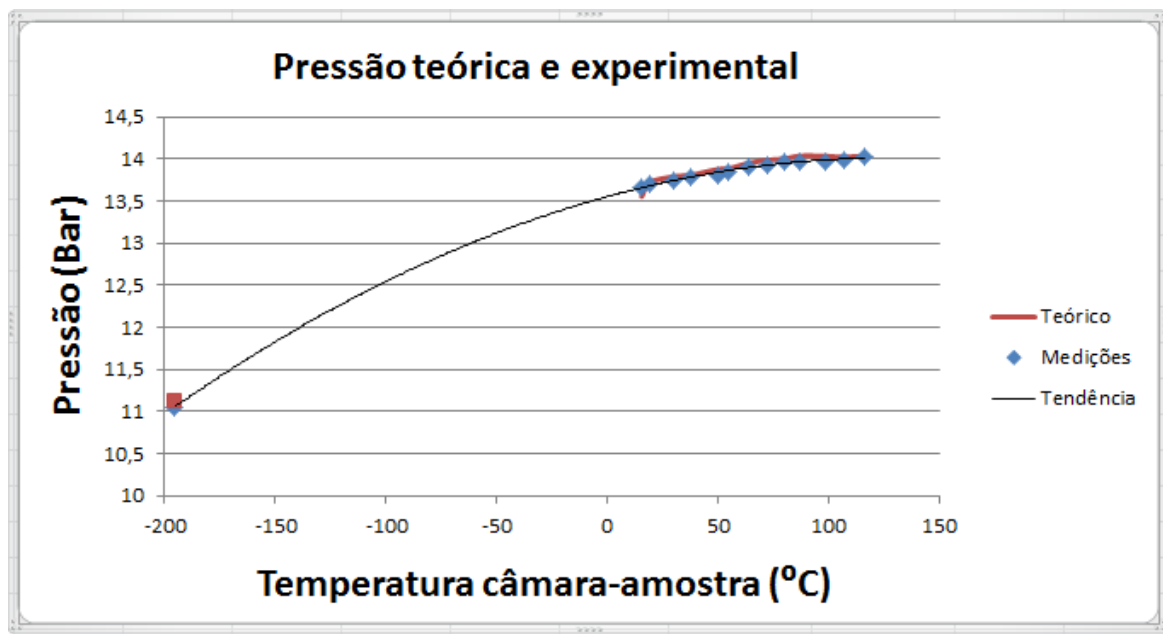


Figura 46 – Variação da curva de pressão com o gradiente térmico.

4.4.3. Determinação do volume da amostra

Utilizando o gás hélio e já com a amostra e a lã de vidro inseridas na câmara, foi calculado o novo volume livre da secção 3, com o auxílio da equação 20. O valor obtido foi de 22,82 cm³, correspondendo a um volume combinado da amostra e lã de vidro de 0,65 cm³. A massa medida de carbono foi de 1000 mg. Sendo assim, com a densidade ($1,99 \cdot 10^3$ kg/m³) apresentada por Zlotea [29] o volume da amostra será aproximadamente 0,50 cm³. Foi utilizado este valor nos cálculos, sendo o restante desprezado e considerado pertencente ao volume da lã de vidro.

4.4.4. Fisissorção à temperatura ambiente (298K)

Foram efectuados apenas 3 ensaios a esta temperatura, os necessários para demonstrar o carácter linear da recta de concentração do hidrogénio.

A figura 47 representa a primeira medição efectuada a uma pressão de teste de 2 bar.

A inserção destes resultados para esta pressão foi propositada para discutir as características do equipamento e do ensaio.

Numa primeira análise ao gráfico do manómetro 1 sobressai a espessura e variação das linhas. Este desempenho é fruto da proximidade do limite de resolução do manómetro (0,01 bar), sendo então a espessura produzida pelas linhas do gráfico que se tocam. A origem de tudo isto é o facto de a pressão de teste ser baixa e a variação de pressão (para descarga de hidrogénio entre reservatórios) ser sempre de 5% do total.

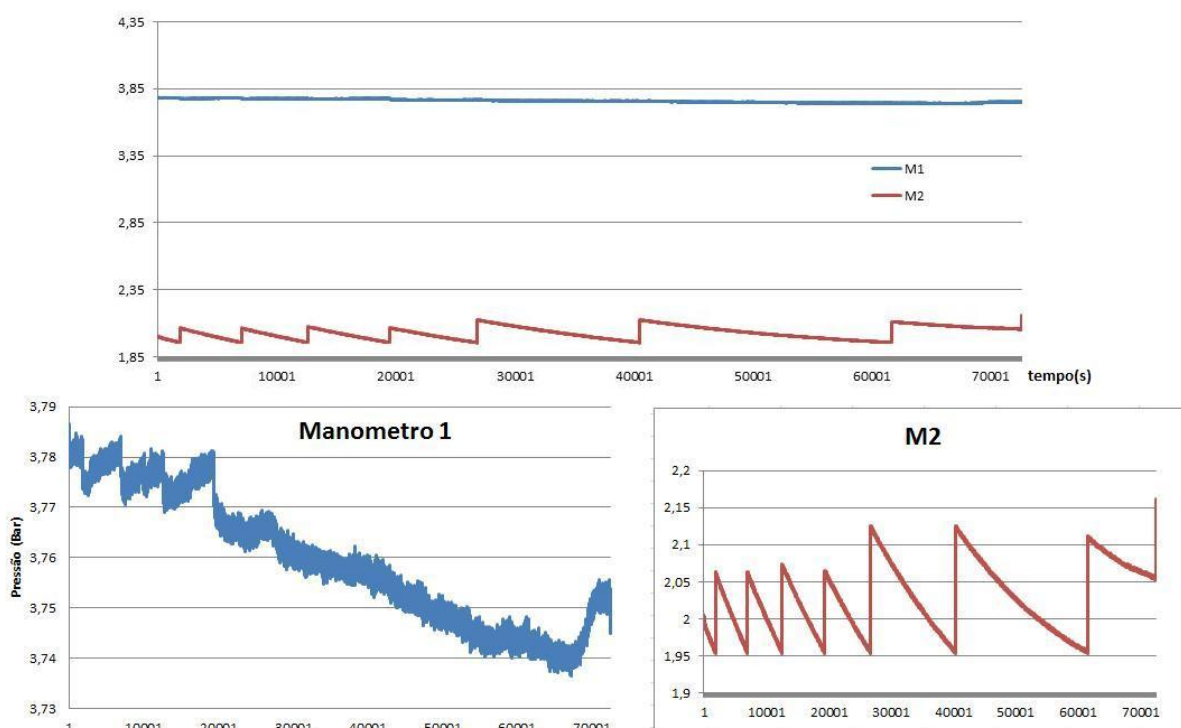


Figura 47 – Cinética da sorção em amostra de carbono (2 Bar e temperatura ambiente).

Outro factor a assinalar foi a baixa cinética da adsorção, foram preciso cerca de 20 horas para este resultado. Tibbetts [61] apresenta ensaios com duração da mesma ordem de valores. A quantidade de hidrogénio fisissorvida é marginal $< 0,1\%$ wt, estando em conformidade com os valores indicados por Barbara [30].

4.4.5. Fisissorção a temperatura criogénica (77 K)

O resultado experimental veio deslindar uma das maiores suspeitas que imbuíam este ensaio: a hipótese de a amostra nunca atingir os 77 K devido à formação de uma camada de fluido isolador. Através de medições com o novo termopar tipo T foi verificado e registado que a amostra atingiu, de facto, a temperatura criogénica poucos minutos

depois de ser mergulhada no azoto líquido. Este facto veio apoiar os resultados da simulação térmica efectuada.

Foram realizados vários ensaios, sendo que a pressão mais elevada foi de 30 Bar. A multitude de pressões seleccionadas teve o objectivo de atingir a zona de saturação de hidrogénio e de traçar a curva prevista em Zlotea [29].

O resultado do ensaio a 30 Bar pode ser observado na figura 48.

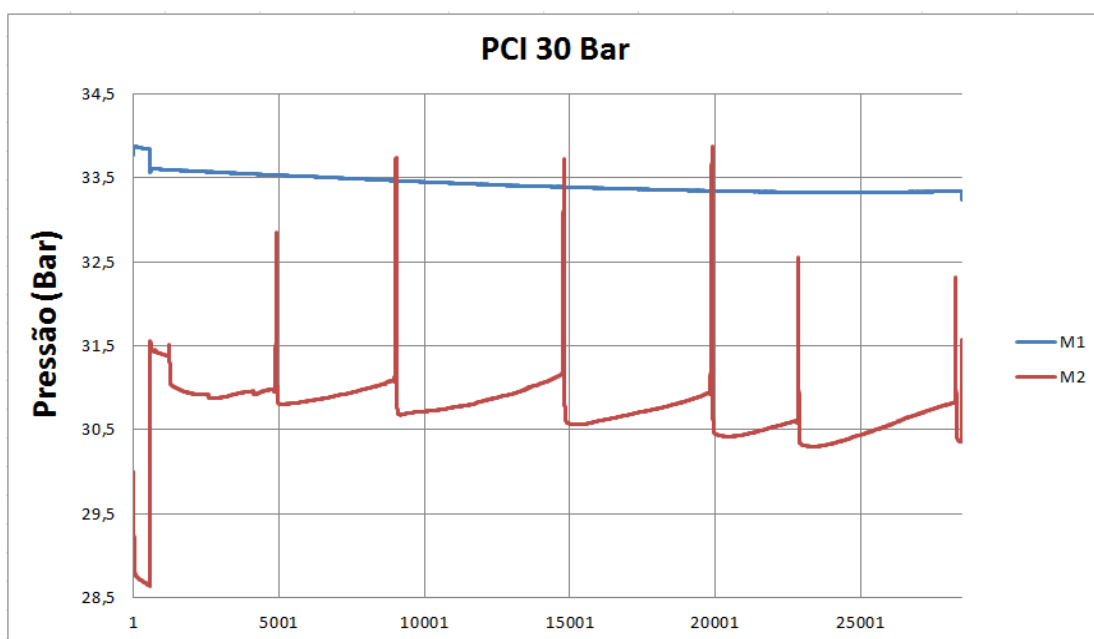


Figura 48 – Ensaio à sorção em carbono activado (77K e 30 Bar).

A existência de picos elevados na leitura do Manómetro 2 (câmara de amostra) é consequência directa do processo de reenchimento do frasco térmico com azoto líquido. Este facto foi comprovado com observações do manómetro durante o ensaio laboratorial. O reenchimento implica que o porta-amostras seja retirado manualmente do seu banho em azoto líquido, perturbando assim a leitura do M2 (secção 3). Caso se revele, em trabalhos futuros, necessária a alteração desta forma de manuseamento do porta-amostras a solução passará por alterar a disposição do T e sua respectiva união com o termopar e tubo do fluido de trabalho. Esta modificação visará inserir o porta-amostras no recipiente de azoto líquido de capacidade 5L (litros) que tem um bocal de diâmetro 50 mm, sendo que o diâmetro máximo do porta-amostras, sem as linhas de gás, atinge os 30 mm. Por outro lado, esta solução poderá não ser necessária visto a reacção de sorção acabar nos 3000 segundos, ou seja, 2000 segundos antes da necessidade de reenchimento do reservatório.

Para medir o tempo máximo de um ensaio sem reenchimento foram efectuados testes em câmara vazia (sem amostra). Verificou-se que a pressão de M2 começava a subir em

média 40 minutos depois de mergulhado o porta-amostras no azoto líquido. Será este o tempo máximo possível de um ensaio sem reenchimento, caso não seja alterado a configuração do sistema.

A linha a vermelho possui, depois dos picos de reenchimento, uma tendência ascendente. Esta tendência suspeita-se que provenha do progressivo abaixamento do nível de azoto no recipiente, que altera não a temperatura da amostra (registo constante de 77K) mas do volume (V_{sc1}) utilizado na fórmula de gradiente térmico. É de relembrar que o volume da secção 3 é calculado com base em 2 temperaturas diferentes, a do porta-amostras e a do resto da tubagem da secção. Existe então a suspeita de um aumento de temperatura em parte do volume do porta-amostras. Este fenómeno é resolúvel pelo método acima descrito.

Em relação à linha azul (Manómetro 1), observam-se dois tipos de queda de pressão: o abrupto e o suave. O de tipo abrupto, verificado logo aos 580 segundos, é consequência de uma insuflação de hidrogénio devido ao patamar de pressão em M2 ser atingido. A segunda queda abrupta encontra-se mesmo no final e é comum em todos os ensaios dado que representa o término da experiência com a insuflação final. O segundo tipo de curva é consistente com uma fuga, pelo seu aspecto linear e de inclinação suave. É de frisar que este facto foi analisado e excluído com testes posteriores. Portanto, a explicação para este resultado prende-se com o fenómeno de variação de temperatura do ambiente laboratorial, facto verificado por várias vezes e destacado nos trabalhos de Raposo e Amaral [7,35]. Este é verificável na tendência seguida pela linha vermelha. A temperatura ambiente foi continuamente monitorizada pelo termopar tipo K e foi contabilizada nas equações de estado.

A figura 49 é produzida para o mesmo ensaio da figura 48. A diferença entre ambas reside no facto de a figura 49 representar apenas o intervalo entre os 0 e os 3000 segundos, período no qual se efectua toda a fisisorção na amostra.

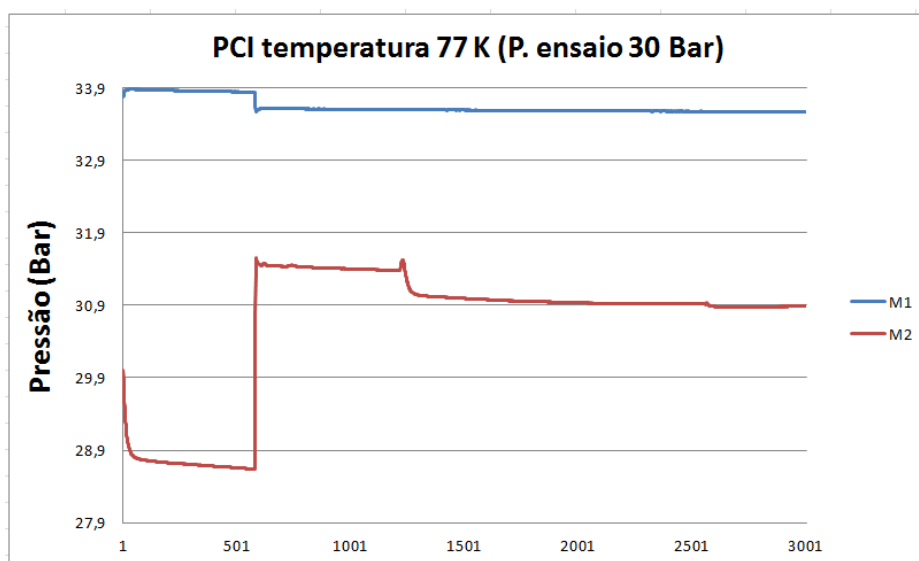


Figura 49 – Ensaio à sorção em carbono (30 bar, 77K) primeiros 3000 segundos.

Por fim podemos ver a figura 50 com as curvas de concentração para a experiência à temperatura ambiente e a 77K.

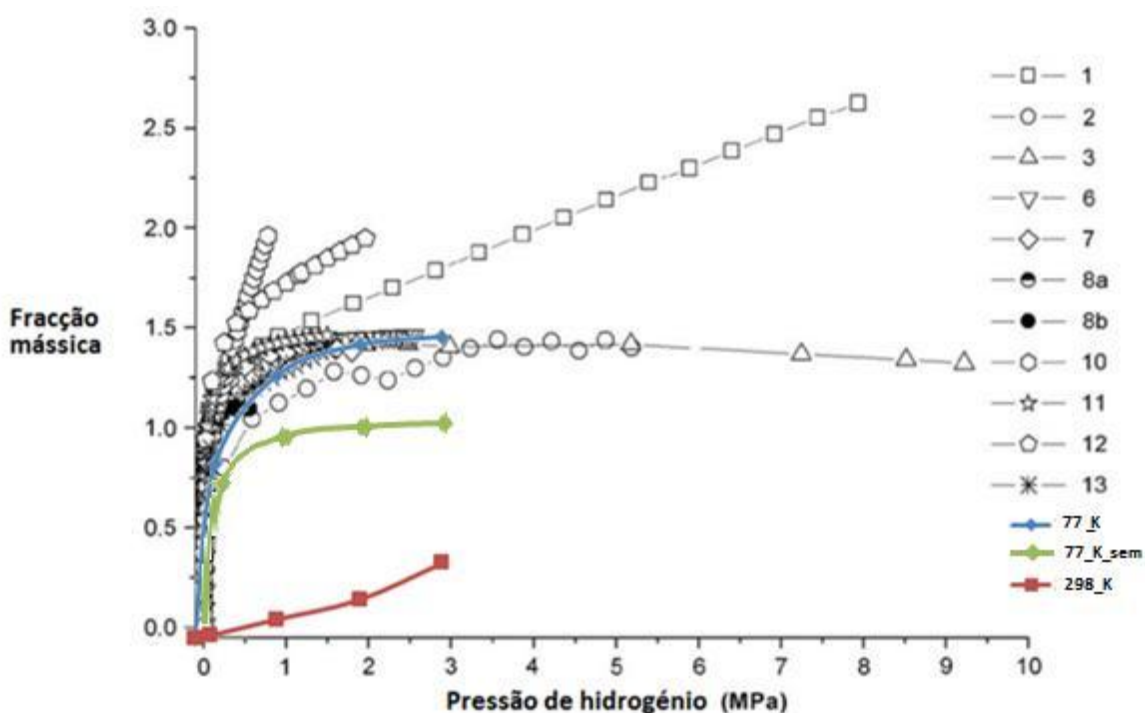


Figura 50 – Curva de pressão concentração (carbono). Comparação com os valores de 1 a 13 de Zlotea [29].

O gráfico da figura 50 foi retirado de Zlotea [29] (linhas a preto e branco), foram apenas acrescentadas as curvas experimentais obtidas para comparação (a cores). O artigo de Zlotea [29] teve os objectivos de: criar um protocolo de testes para uniformizar as condições em que os resultados são obtidos; convidar 14 laboratórios para fazer uma ronda de testes utilizando o protocolo criado para ver a sua reprodutibilidade; analisar os resultados em termos de dispersão de resultados e agrupá-los; obter um grupo de resultados considerados óptimos para servirem como ponto de comparação com a disparidade de resultados publicados na comunidade científica.

O grupo 3 da figura 50, composto pelas linhas 1, 10 e 12, sugere possíveis fugas de gás ou uma contaminação da amostra por impurezas.

O grupo 2 (linha 8 a e b) apresentou menores valores de fracção mássica. A justificação para esta discrepância foi apontada por Zlotea [29] como tendo sido cometidos erros na calibração dos volumes utilizados.

Finalmente o grupo 1, composto pelas linhas 3,6,7,11 demonstram uma concordância para valores de adsorção a temperatura criogénica. O comportamento das curvas enquadra-se na esperada isotérmica do tipo 1 da figura 16. A curva sobe abruptamente

para baixas pressões e atinge um planalto por volta dos 1,4 wt%. Estes é o grupo considerado de valores mais ideais pelo autor [29].

A baixa variabilidade das isotérmicas traçadas por este grupo e a diversidade de equipamentos utilizados pelos vários laboratórios permite afirmar e sustentar o máximo de adsorção aos 30 Bar de 1,49 wt%.

Para os resultados experimentais do presente trabalho, representados pelas linhas coloridas (figura 50), são analisados os três resultados:

- A azul, com a legenda “77_K”, pode ser vista a linha com os resultados da adsorção a temperaturas criogénicas contabilizando o gradiente térmico pelo método de Wolverton [33]. O traçado da linha apresenta uma boa concordância com o grupo 1 de Zlotea [29] onde estavam os considerados melhores valores pelo autor. Isto demonstra que a nossa técnica de medição está obtendo resultados em conformidade com os melhores de Zlotea [29].
- A verde, com a legenda “77_K_sem”, são apresentados os cálculos da fracção mássica sem utilizar o método de Wolverton [33] ou seja, ignorando o gradiente térmico. É visível o desvio em relação ao grupo 1 de Zlotea [29] frisando assim a importância da contabilização do gradiente térmico no cálculo do número de moles adsorvidas.
- A vermelho, com a legenda “298_K”, é mostrada a linha que contém os cálculos da fracção mássica para a temperatura ambiente. Estes valores concordam com Barbara [30], mostrando que conseguimos efectuar medições mesmo com tão baixos valores de adsorção.

Nos ensaios à fisissorção existiu o cuidado de pesar a lã de vidro antes de ser incluída no porta-amostras e contabilizado o seu volume, para haver uma diminuição do erro em relação aos ensaios do LaNi5 que não usufruíram deste procedimento.

5. Conclusões

A necessidade de encontrar um substituto para os combustíveis fósseis está a impulsionar o desenvolvimento de tecnologia em vectores energéticos que anteriormente não eram economicamente viáveis. Esta tese pretende dar mais um passo na optimização de um aparelho chave para a procura de soluções na ainda deficiente tecnologia de armazenamento energético.

Os resultados experimentais vieram confirmar as simulações numéricas aos diversos elementos. É reafirmada assim, como boa prática, efectuar previamente aos ensaios experimentais a simulação numérica como método de poupança de recursos e de previsão de problemas. Os resultados obtidos por este método demonstram a importância e a existência dos gradientes térmicos no sistema Sievert. Os mesmos resultados apontam para a desnecessidade de um permutador de calor, empregue por Wolverton [33] à saída do porta-amostras, visto que os valores de temperatura tornam-se muito próximos da ambiente a uma curta distância do porta-amostras.

A correcta calibração de volumes é talvez o aspecto mais importante para o procedimento experimental. Na literatura é frequentemente aconselhada uma meticulosa e regular calibração de volumes [12, 16, 27].

Os ensaios com o LaNi₅ correram conforme esperado. Este material está já exaustivamente estudado no meio académico e é muitas vezes utilizado mesmo como material de referência para testes de sorção.

Para o carbono à temperatura ambiente a quantidade de hidrogénio sorvida foi bastante inferior e por isso foi um verdadeiro teste à qualidade de resultados do aparelho Sievert. Podemos ver no gráfico de resultados alguma perda de precisão com os manómetros a oscilarem (figura 47). Mesmo assim o resultado para este ensaio à temperatura ambiente foi conseguido da maneira esperada e corresponde ao valor na literatura [30].

Para o carbono activado, à temperatura criogénica, o valor fisissorvido esteve em linha com a bibliografia. O planalto foi atingido perto dos 1,4wt% e o máximo a 30 Bar de cerca de 1,5wt%. As curvas assinaladas por Zlotea [29] com o melhor desempenho, provenientes de diferentes laboratórios, sobrepõem-se atestando a qualidade dos nossos resultados.

O equipamento está agora pronto para investigações futuras que pretendam melhorar a quantidade de hidrogénio sorvida, operando numa gama de temperaturas entre a criogénica e os 400°C e para todo o tipo de materiais para amostra de interesse científico.

6. Trabalhos futuros

Durante os ensaios efectuados identificaram-se vários problemas, cujas propostas de resolução não puderam ser implementadas por falta de recursos (tempo e material). Idealmente as próximas alterações seriam:

- ✓ Filtro para hidrogénio na amostra: é fundamental a função protectora ao sistema por parte da lã de vidro no interior da câmara de amostra. No entanto, como já foi referido, esta poderá ser causadora de erros sistemáticos e deve ser substituída. Uma das hipóteses foi dada por Checchetto [46] que utilizou um cilindro metálico poroso (aço inoxidável) inserido dentro da câmara de amostra. Estes poros devem ter $0,5\mu\text{m}$ de diâmetro, dimensão suficiente para evitar a dispersão de material para o interior da tubagem e grande o suficiente para não criar gradientes de pressão dentro da secção.
- ✓ Alteração do método de suporte do porta-amostras para evitar o seu excessivo deslocamento durante o reenchimento do recipiente com azoto líquido. Este é talvez o problema mais ameaçador para a integridade do sistema. Aquando da desgaseificação da amostra de carbono o forno foi utilizado. Seguidamente, e com a tubagem do porta-amostras conectada ao sistema, este foi trasladado para o frasco térmico. Por fim, o tubo de alimentação era sempre forçado cada vez que o azoto líquido tinha que ser renovado causando picos de pressão registados em M2 pela perturbação física e alteração de temperatura do porta-amostras (retirado do azoto líquido). A repetição desta situação poderá ser propícia ao aparecimento de fugas. O método de fixação do porta-amostras no forno demonstrou-se igualmente prejudicial à estabilidade estrutural do equipamento.
- ✓ O método de calibração utilizado é desaconselhado por Cheng [62] justificado pelo facto de o método de líquido utilizado ser inconveniente e susceptível a erros. O método do autor implica a aquisição de uma esfera de precisão (*high precision bearing ball*), sendo que no caso de Cheng o seu volume era de $2,661\text{ ml} \pm 0,003\text{ml}$. Neste caso para uma nova calibração total do circuito foi eliminada a árdua tarefa do seu desmantelamento.
- ✓ Realizar uma pesquisa exaustiva de novos materiais que apresentem uma maior capacidade de sorção de hidrogénio.

Após as actividades experimentais o operador apercebeu-se de algumas particularidades do aparelho. Alguns valores de pressão e temperatura não foram ultrapassados

propositadamente. De futuro, se houver necessidade de maximizar este parâmetro, seria aconselhado:

- Voltar a simular numericamente a resistência física do porta-amostras para a pressão pretendida, verificar a necessidade de alteração do mesmo para uma configuração mais robusta;
- Modificar a disposição e localização do aparelho Sievert para um local mais isolado dentro do laboratório, para melhorar as condições de segurança em relação ao operador e a outros investigadores caso as pressões atinjam a ordem das centenas de Bar;
- Averiguar se haverá necessidade de substituir a borracha de selagem do porta-amostras com a capsula de protecção em caso de ser ultrapassado os 250 °C. Houve sinais de deterioração deste elemento nesta gama de temperaturas.

7. Referências

- [1] – Câmaras Verdes online. Alterações climáticas: Novos instrumentos de combate. [Web Page] Lisboa: Companhia das Cores; 1994 [atualizado em 4/02/2011; citado em 2/09/2012]; Disponível em: <http://www.camarasverdes.pt/tema-especial/598-alteracoes-climaticas-novos-instrumentos-de-combate-.html>
- [2] – Eberle U, Felderhoff M, Schüth F. Chemical and physical solutions for hydrogen storage. Angewandte Chemie International Edition. 2009; pag 6608-6630.
- [3] – The Encyclopedia of Earth. Hydrogen Storage. [Web page] Boston. 2008 [Atualizado em 2009; citado em 20/03/2012]. Disponível na Internet: http://www.eoearth.org/article/Hydrogen_storage
- [4] – Thomasson S. Worldometers Real Time World Statistics. 2012 [atualizado em 2012; citado em 31/01/2012]. Disponível na Internet: <http://www.worldometers.info/>
- [5] – International Energy Agency. [Web page]. 2012. [Atualizado em 2009; citado em 20/03/2012]. Disponível na Internet: <http://www.iea.org/stats/index.asp>
- [6] – Bossel U, Eliasson B, Taylor G. The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak? Cogeneration and Competitive Power Journal. 2003. 18(3):29-70.
- [7] – Raposo João. Modelação e refinamento de um equipamento Sievert. Dissertação de Mestrado em engenharia mecânica. 2010; Universidade de Aveiro.
- [8] – Satyapal S. Fuel Cell Technology Unveiled in California. 2011. [citado em 03/02/2012]. Disponível na Internet: <http://energy.gov/articles/fuel-station-future-innovative-approach-fuel-cell-technology-unveiled-california>
- [9] – Lundbland A. Hydrogen from source to user. [Web page] Stockholm: myFC AB; 2006 [Atualizado em 2012; citado em 03/02/2012]; Disponível na Internet: <http://www.myfuelcell.se/hydrogen/from-source-to-user/>
- [10] – U.S. department of Energy. Fuel Cell Technologies Program. [Web page] Washington: DOE; 2012 [Atualizado em 05/21/2012; citado em 04/02/2012]. Disponível na Internet: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/accomplishments.html>

[11] – Emílio Neto. Armazenamento de hidrogénio. [Web page] Ambiente Brasil; 2000 [citado em 18/08/2012]. Disponível em:
http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/celula_combustivel/armazenamento_de_hidrogenio.html

[12] – St. John Adam. Development of a hydrogen generating thermal control for chemical hydrogen storage. Tese de mestrado da Universidade de Queen's. Ontario, Canada. 2007. [citado em 21/08/2012]. Disponível em:
http://gspace.library.queensu.ca/bitstream/1974/936/1/St.John_Adam_K_200712_MScEng.pdf

[13] – CETEC. Adsorção de gases e vapores por sólidos. [Web page] Minas Gerais: Ciência dos materiais multimídia; 2012 [21/08/2012]; Disponível em:
<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=17&top=174>

[14] – CETEC. Absorção física e quimissorção. [Web page] Minas Gerais: Ciência dos materiais multimídia; 2012 [21/08/2012]; Disponível em:
<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=17&top=177>

[15] – Tero Hottinen. Technical Review and Economic Aspects of Hydrogen Storage Technologies. Helsinki: University of Helsinki; 2001.

[16] – Karl J. Gross, Russel Carrington K. Best practices for the characterization of hydrogen storage materials. US Department of Energy: National Renewable Energy Laboratory, 2008.

[17] – Monique Conceição. Síntese e caracterização de ligas de Mg-Pd para armazenamento de hidrogénio. Dissertação de mestrado em engenharia metalúrgica e dos materiais. Rio de Janeiro; 2010; [Consultado em 02/09/2012]. Disponível em:
http://fenix3.ufrj.br/60/teses/coppe_m/MoniqueOsorioTalaricoDaConceicao.pdf

[18] – Eduardo Lagreca. Desenvolvimento de ligas de base de paládio para o uso com o hidrogénio. Dissertação de mestrado em engenharia metalúrgica e dos materiais. Rio de Janeiro; 2009; [Consultado em 02/09/2012]. Disponível em:
http://fenix3.ufrj.br/60/teses/coppe_m/EduardoRibeiroLagreca.pdf

[19] – Introdução à Ciência dos materiais para engenharia. Defeitos Cristalinos. Apontamentos da disciplina. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2005; [Consultado em 07/09/2012]. Disponível em:
http://sites.poli.usp.br/d/pmt2100/Aula03_2005%201p.pdf

[20] – Toshiki Kabutomori, Keizou Ohnishi. Metal Hydrides, in [Energy carriers and conversion systems – Vol. II], in Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Desenvolvido sobre os auspícios da UNESCO, editora EOLSS, Oxford, UK; 2008 [27/08/2012];

Disponível em: <http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C08/E3-13-09.pdf>

[21] – Y. Fukai. The Metal- Hydrogen System: Basic bulk properties. Berlin: Springer; 2005 [citado em: 27/08/2012]. Disponível em: http://books.google.pt/books?hl=pt-PT&lr=&id=CshrIxmIQaoC&oi=fnd&pg=PA1&dq=The+metal-hydrogen+system,+Basic+Bulk+Properties&ots=X85CM_uzAI&sig=by69wDZH-BkRbuO6WumwayxA9IM&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

[22] – United States Naval Research Laboratory. Crystal Lattice Structures: LaNi₅. [web page] Washington: NRL; 2001 [Atualizado em 21/10/2004; citado a 21/09/2012]. Disponível em: <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/LaNi5.html>

[23] – Kazuyoshi Tatsumi, Isao Tanaka, Haruyuki Inui, Katsushi Tanaka, Masaharu Yamaguchi, Hirohiko Adachi. Atomic structures and energetics of LaNi₅-H solid solution and hydrides. Physical Review B (2001), Volume 64 (184105). Disponível em: <http://hdl.handle.net/2433/39851>

[24] - Sun Yat-sen University. Molecular structure and bonding. [web page] Guangzhou, China. 2011 [citado em 21/09/2012]. Disponível em: <http://ce.sysu.edu.cn/Echemi/inocbx/lc3/La/LaNi5H6.html>

[25] – Andreas Züttel. Hydrogen storage and distribution systems. Springer Science [Revista em linha]. 2007 [citado em 30/08/2012]; Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/b76m28725018185k/>

[26] – Billur Sakintuna, Farina Lamari-Darkrim, Michael Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. International journal of hydrogen energy [Revista em linha]. 2006 [citado em 30/08/2012]; Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319906005866#>

[27] – Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. Journal of Alloys and Compounds. 1999; 293-295(0):877-88.

[28] – M. Hirscher, B. Panella. Nanostructures with high surface area for hydrogen storage. Journal of Alloys and Compounds. 2004 [citado em 09/12/2012]; Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838805008571#>

[29] – Claudia Zlotea, Pietro Moretto, Theodore Steriotis. A Round Robin characterisation of the hydrogen sorption properties of a carbon based material. International journal of hydrogen energy. 2009 [citado em 09/12/2012]; Disponível em:

<http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/111111111/6336>

[30] – Barbara Panella, Michael Hirscher, Siegmund Roth. Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. Elsevier: Carbon. 2004 [citado em 09/12/2012]; Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862230500206X>

[31] – K. S. W. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area porosity. International Union of pure and applied chemistry. 1982; Disponível em :

<http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1982/pdf/5411x2201.pdf>

[32] – D. P. Broom, P. Moretto. Accuracy in hydrogen sorption measurements. International Journal of Hydrogen Energy: Petten, The Netherlands; 2007.

[33] – M. J. Wolverton, G. K. Kannarpady, A. Bhattacharyya. A temperature differential model-based Sievert apparatus. Instrumentation Science & Technology, 39:2, 173-197.

[34] – P Millet, C Lebouin, R Ngameni, A Ranjbari, M Guymont. Hydriding reaction of LaNi₅: Correlations between thermodynamic states and sorption kinetics during activation. Research Letters in Physical Chemistry [serial on internet]. 2008 [citado em 04/09/2012]. Disponível em:

<http://downloads.hindawi.com/journals/apc/2008/346545.pdf>

[35] – Peter Amaral. Projecto de um sistema para quantificar o armazenamento de hidrogénio: Universidade de Aveiro; 2008.

[36] – D. P. Broom. The accuracy of hydrogen sorption measurements on potential storage materials. International Journal of Hydrogen Energy: Petten, The Netherlands; 2007.

[37] – Goodell PD, Rudman PS. Hydriding and dehydriding rates of the LaNi₅ – H system. Science Direct. 1983 [citado em D. P. Broom 2007]. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022508883902552>

[38] – Rouquérol F, Rouquérol J. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. London: Academic Press; 1999 [citado em D. P. Broom 2007].

[39] – Yong-Won Lee, Bruce M Clemens, Karl J Gross. Novel Sievert's type volumetric measurements of hydrogen storage properties for very small sample quantities. Journal of alloys and compounds [serial on the internet]. 2006 [citado em 06/09/2012].

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838806018044>

[40] – H B Lu, C K Poh, L C Zhang, Z P Guo, X B Yu, H K Liu. Dehydrogenation characteristics of Ti – and Ni/Ti – catalyzed Mg hydrides. Journal of alloys and compounds [serial on the internet]. 2009 [citado em 3/09/2012]. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583880900437X>

[41] – Tyler Voskuilen, Yuan Zheng, Thimotheé Pourpoint. Development of a Sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen storage materials. International Journal of Hydrogen Energy [serial on Internet]. 2010 [citado em 04/09/2012]; Volume 35, Issue 19, pág: 10387-10395. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991001596X>

[42] – Geun-Hong Kim, Soo-Geun Lee, Ki-Young Lee, Chang-Hwan Chun, Jai-Young Lee. Observation of the defects induced by hydrogen absorption and desorption in LaNi₅. Acta Metallurgica et Materialia [serial on internet]. 1995 [citado em 05/09/2012]; Volume 43, Issue 6, pág: 2233-2240. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956715194004412#>

[43] – British Standards Institution. Determination of the specific surface area of powders – part1: BET method of gas adsorption solids (including porous materials) BS 4359 - 1. 1996 [citado em D.P.Broom 2007].

[44] – A Calcatelli, M Bergoglio, D Mari. Leak detection, calibrations and reference flows: Practical example. VACUUM (Surface engineering, surface instrumentation & vacuum technology) [serial on internet]. 2007 [citado em 06/09/2012]. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X0700156X#>

[45] – Michael J Moran, Howard N Shapiro, Daisie D Boettner, Margaret B Bailey. Fundamentals of Engineering thermodynamics, 7a edição, Nova York: John Wiley & Sons, Inc. 2011.

[46] – Hemmes H, Driessen A, Griessen R. Thermodynamic properties of hydrogen at pressures up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000 K. Journal of Physics C: Solid State Physics [serial on Internet]. 1986 [citado em 18/09/2012]. Disponível em:

<http://iopscience.iop.org/0022-3719/19/19/013>

[47] – R Checchetto, G Trettel, A Miotello. Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids. Institute of Physics Publishing. 2003; Volume 15: 127-130.

[48] – Li Zhou, Yaping Zhou. Determination of compressibility factor and fugacity coefficient of hydrogen in studies of adsorptive storage. International Journal of hydrogen energy. 2001 [citado a 10/12/2012]; Volume 26, páginas 597-601. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319900001233>

[49] – Wikipédia. 2012. [Consultado a 05/10/2012]. Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Seebeck_effect_circuit_2.svg

[50] – Analog Devices. 3 Technology Way Norwood, USA. Two ways to measure temperature using thermocouples feature, simplicity, accuracy, and flexibility. 2012 [citado em 02/01/2013]. Disponível em: <http://www.analog.com/library/analogdialogue/archives/44-10/thermocouple.pdf>

[51] – Maxim integrated. San Jose. Implementing cold-junction compensation in thermocouple applications. 2007 [atualizado em 26/04/2007; Consultado a 05/10/2012]. Disponível em: <http://www.maxim-ic.com/app-notes/index.mvp/id/4026>

[52] – Maxim integrated. San Jose. MAX31855 Cold-junction compensated thermocouple-to-digital converter. 2012 [Consultado a 05/10/2012]. Disponível em: <http://www.adafruit.com/datasheets/MAX31855.pdf>

[53] – Arduino. Software e Hardware open source. [Consultado a 05/10/2012]. Disponível em: <http://www.arduino.cc/en/Guide/Introduction>

[54] – Fairchild semiconductor. 6-pin DIP zero-cross optoisolators TRIAC driver output. Consultado a [09/09/2012]; Disponível em: http://www.datasheetcatalog.com/datasheets_pdf/M/O/C/3/MOC3041FM.shtml

[55] – Snubberless, Logic Level & Standard. BTA/BTB 16 and T16 Series. Consultado a [09/09/2012]; Disponível em: http://www.datasheetcatalog.com/datasheets_pdf/B/T/A/1/BTA16.shtml

[56] – Phillipe R B Devloo. Simulação numérica. MultiCiência. 2005 [citado em 05/10/2012]; Volume 4. Disponível em: http://www.multiciencia.unicamp.br/artigos_04/a_06_.pdf

[57] – ANSYS. Simulation Technology. [Web page] Canonsburg: ANSYS; 2010 [05/10/2012]. Disponível em: <http://www.ansys.com/>

[58] – José Benedito de Oliveira. Simulação Computacional: Sistema de manufactura em fase de desenvolvimento. Universidade Federal de Itajubá: 2007. [citado em 05/10/2012]. Disponível em: http://www.simulacao.net/upload/artigo/simulacao_computacional.pdf

[59] - Labtech Int. Co Ltd, Mladost-1, Bldg 25/A, 1784 Sofia, Bulgaria, 2005. Citado a [06/01/2013]; Disponível em: <http://labtech.solo.bg/>

[60] – R.D. MacCarty, J. Hord, H.M. Roder. Selected properties of hydrogen. 1981. US Government Printing Office, Washington.

[61] – Gary G. Tibbetts, Gregory P. Meisner, Charles H. Olk. Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers. Elsevier Science. 2001 [citado a 23/01/2003]; Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622301000513>

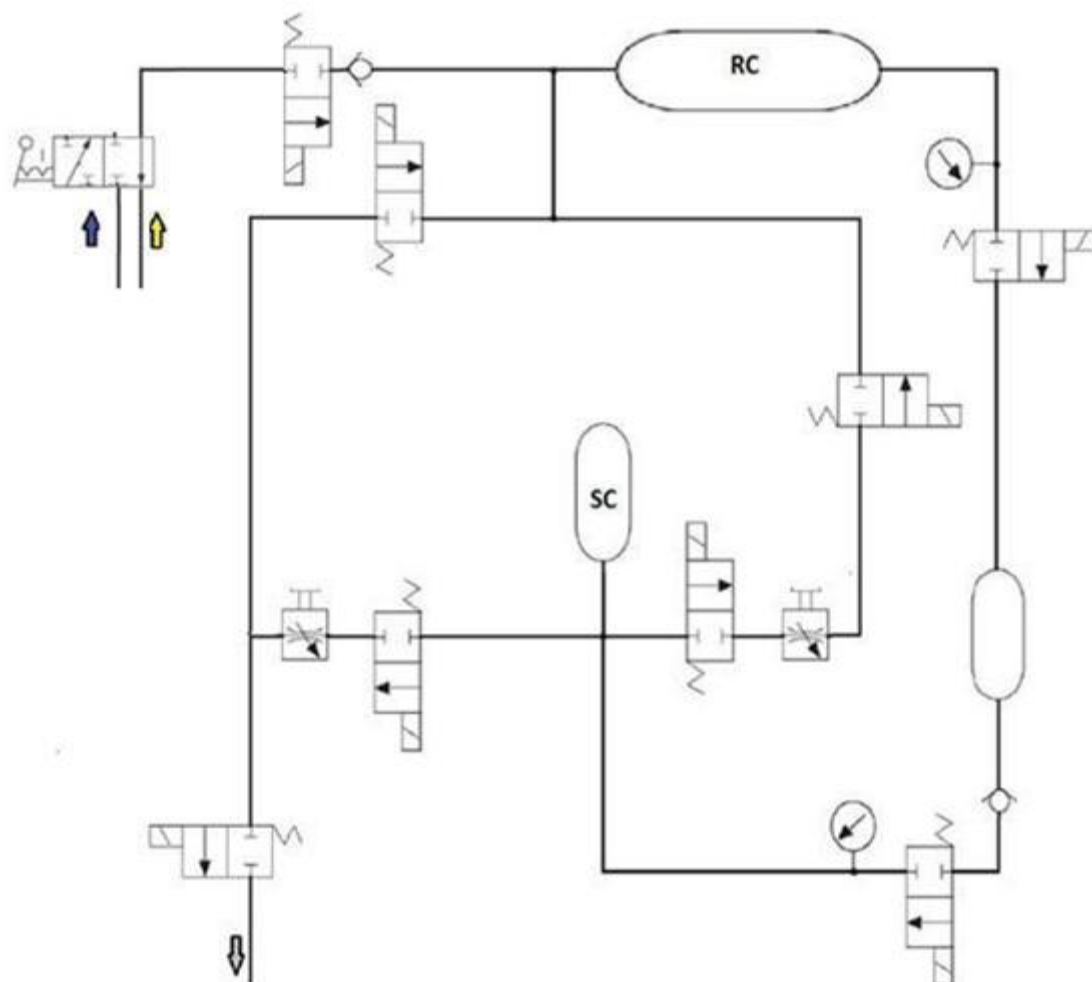
[62] – H.H. Cheng, X. X. Deng, S. L. Li, W. Chen, D. M. Chen, K. Yang. Design of PC based high pressure hydrogen absorption/desorption apparatus. International Journal of Hydrogen Energy. 2007 [citado a 23/01/2013]; 32 3046-3053. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319907000456>

8. Anexos

Anexo A - Tabela dos coeficientes de Wolverton [33]

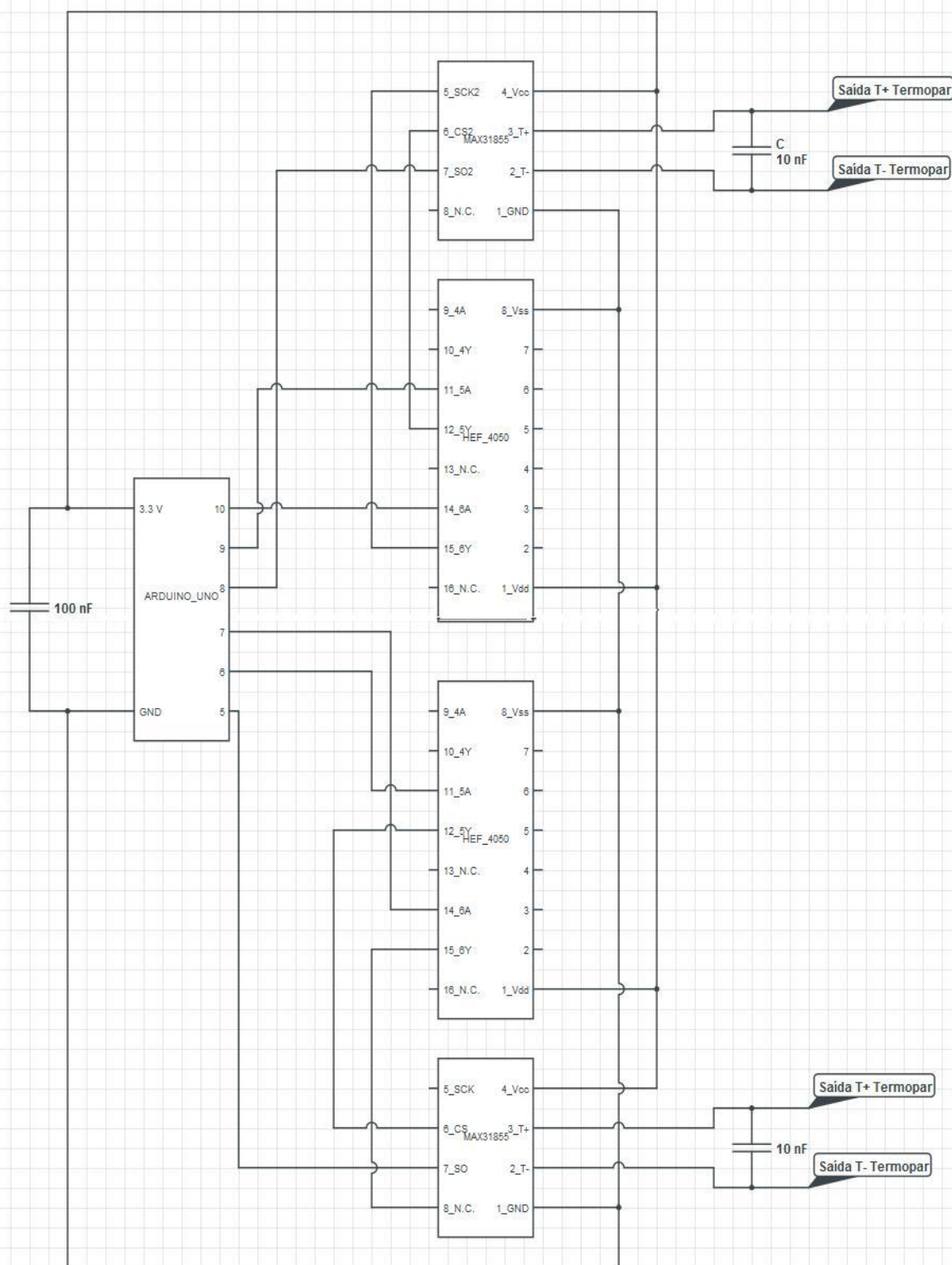
Coefficient	Value (Kelvin, bar)	Value (Kelvin, psia)
C ₀₀	9.88057885755784E-01	9.88057885758664E-01
C ₁₀	1.34573885935691E-03	9.27854241410702E-05
C ₀₁	8.57250889325698E-05	8.57250889011381E-05
C ₁₁	-4.97317828885165E-06	-3.42888557948691E-07
C ₂₀	1.86455841194138E-06	8.86367699868497E-09
C ₀₂	-1.69914497874500E-07	-1.69914497749451E-07
C ₂₁	-8.09162711546468E-09	-3.84657132123488E-11
C ₁₂	1.06172055241031E-08	7.32030520555847E-10
C ₃₀	1.36647552851434E-09	4.47876989718761E-13
C ₀₃	1.77331420406239E-11	1.77331418109278E-11
C ₂₂	9.31239035263028E-12	4.42689376948357E-14
C ₃₁	5.95135144629146E-12	1.95061917849013E-15
C ₁₃	-1.10138208924448E-11	-7.59376186408446E-13
C ₄₀	-1.46130772421533E-11	-3.30230769302956E-16
C ₀₄	2.13182213658912E-13	2.13182213856403E-13
C ₂₃	-3.50636370930138E-15	-1.66684375014923E-17
C ₃₂	-2.82807612290234E-15	-9.26932239380175E-19
C ₁₄	4.24119056460490E-15	2.92419783128260E-16
C ₄₁	-2.42218137801990E-15	-5.47371923728024E-20
C ₅₀	1.92017008241243E-14	2.99181351229701E-20
C ₀₅	-1.35225694436064E-16	-1.35225694500361E-16

Anexo B – Esquema pneumático do aparelho Sievert

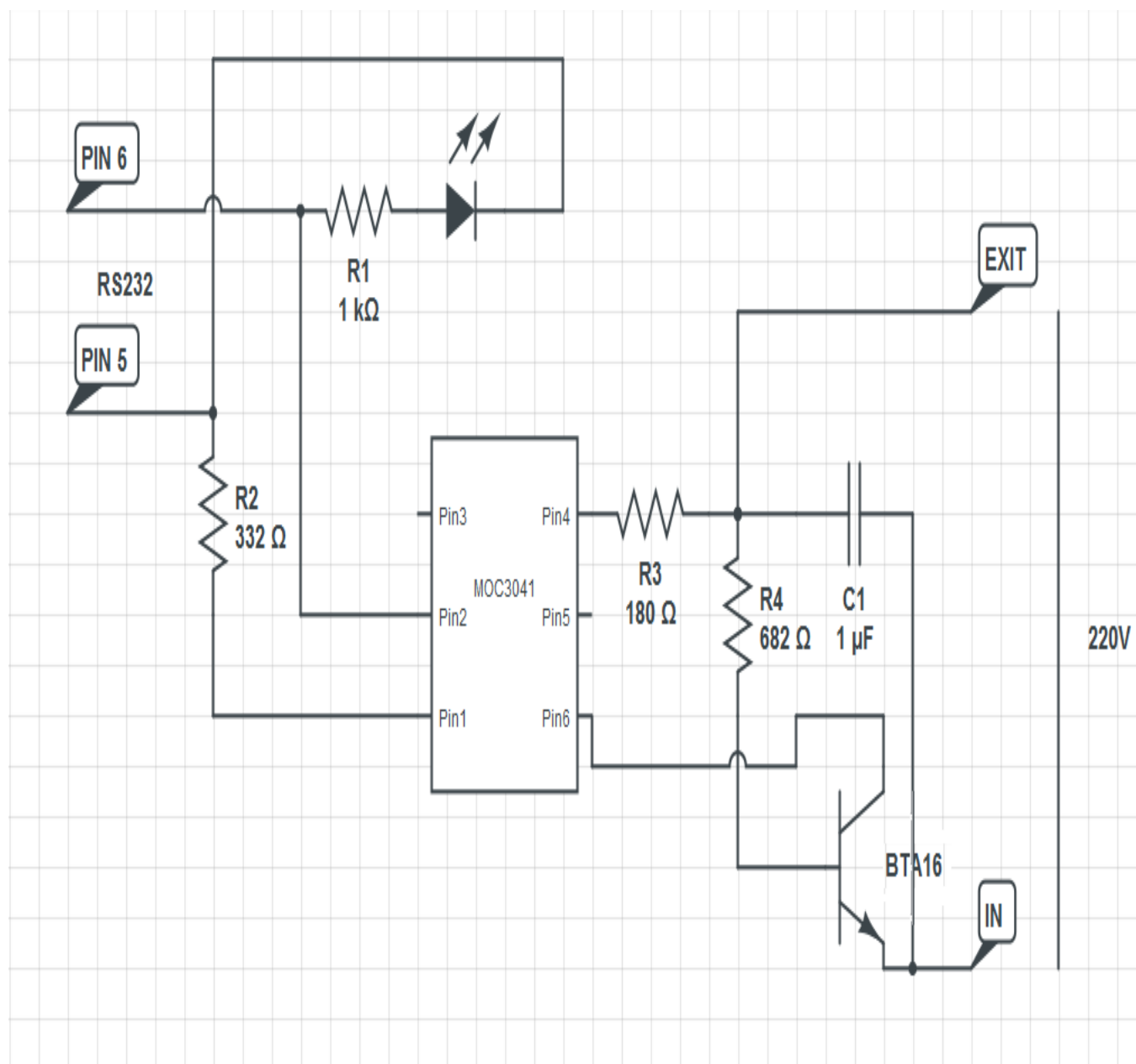


	Válvula solenoide normalmente fechada com retorno automático por mola (1via/2 posições)
	Válvula reguladora de caudal
	Válvula anti-retorno
	Sentido do vácuo
	Sentido do fluxo de hélio
	Sentido do fluxo de hidrogénio
	Manómetro
	Reservatório

Anexo C – Esquema do circuito electrónico para monitorização dos termopares



Anexo D – Circuito eléctrico do controlo da bomba de vácuo



Anexo E – Características do aço utilizado

AK STEEL

316/316L STAINLESS STEEL DATA SHEET

SPECIFICATIONS

Types 316 and 316L Stainless Steel sheet and strip are covered by the following specifications:

Type 316	Type 316L
AMS 5524	AMS 5507
ASTM A 240	ASTM A 240
ASTM A 666	ASTM A 666

PHYSICAL PROPERTIES

Density, 0.29 lbs/in³
7.99 g/cm³

Electrical Resistivity, microhm-in
(microhm-cm) 68°F (20°C) – 29.4 (74)

Specific Heat, BTU/lb/°F (kJ/kg•K)
32 - 212°F (0-100°C) – 0.12 (0.50)

Thermal Conductivity, BTU/hr/ft²/ft/°F
(W/m•K)
at 212°F (100°C) – 9.4 (16.2)
at 932°F (500°C) – 12.4 (21.4)

Modulus of Elasticity, ksi (MPa)
28.0 x 10³ (193 x 10³) in tension
11.2 x 10³ (77 x 10³) in torsion

Mean Coefficient of Thermal Expansion,
in/in/°F (μm/m•K)
32 - 212°F (0 - 100°C) – 8.9 x 10⁻⁶ (16.0)
32 - 600°F (0 - 315°C) – 9.0 x 10⁻⁶ (16.2)
32 - 1000°F (0 - 538°C) – 9.7 x 10⁻⁶ (17.5)
32 - 1200°F (0 - 649°C) – 10.3 x 10⁻⁶ (18.5)
32 - 1500°F (0 - 871°C) – 11.1 x 10⁻⁶ (19.9)

Magnetic Permeability, H = 200
Oersteds, Annealed – 1.02 max.

Melting Range, °F (°C) – 2500 - 2550
(1371 - 1399)

CORROSION RESISTANCE

Types 316 and 316L Stainless Steels exhibit better corrosion resistance than Type 304. They provide excellent pitting resistance and good resistance to most chemicals involved in the paper, textile and photographic industries.

HEAT TREATMENTS

Types 316 and 316L are non-hardenable by heat treatment.

Annealing: Heat to 1900 - 2100°F
(1038 - 1149°C), then rapidly quench.

FORMABILITY

Types 316 and 316L can be readily formed and drawn.

WELDABILITY

The austenitic class of stainless steels is generally considered to be weldable by the common fusion and resistance techniques. Special consideration is required to avoid weld "hot cracking" by assuring formation of ferrite in the weld deposit. These particular alloys are generally considered to have poorer weldability than Types 304 and 304L. A major difference is the higher nickel con-

tent for these alloys which requires slower arc welding speed and more care to avoid hot cracking. When a weld filler is needed, AWS E/ER 316L and 16-8-2 are most often specified. Types 316 and its low-carbon "L" version are well known in reference literature and more information can be obtained in this way.

METRIC CONVERSION

Data in this publication are presented in U.S. customary units. Approximate metric equivalents may be obtained by performing the following calculations:

Length (inches to millimeters) –
Multiply by 25.4

Strength (ksi to megapascals or
meganewtons per square meter) –
Multiply by 6.8948

The information and data in this product data sheet are accurate to the best of our knowledge and belief, but are intended for general information only. Applications suggested for the materials are described only to help readers make their own evaluations and decisions, and are neither guarantees nor to be construed as express or implied warranties of suitability for these or other applications.

Data referring to mechanical properties and chemical analyses are the result of tests performed on specimens obtained from specific locations with prescribed sampling procedures; any warranty thereof is limited to the values obtained at such locations and by such procedures. There is no warranty with respect to values of the materials at other locations.

AK Steel and the AK Steel logo are registered trademarks of AK Steel Corporation.

